



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ –
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΓΕΩΦΥΣΙΚΗΣ

**Αξιολόγηση συσχετίσεων για τον προσδιορισμό της
ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας κατά την εισπίεση
CO₂/αερίων σε κοιτάσματα πετρελαίου**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αλέξανδρος Παππάς

Επιβλέπων: Βασίλειος Γαγάνης, Επίκουρος Καθηγητής

Αθήνα, Ιούλιος 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ –
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΓΕΩΦΥΣΙΚΗΣ

**Αξιολόγηση συσχετίσεων για τον προσδιορισμό της
ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας κατά την εισπίεση
CO₂/αερίων σε κοιτάσματα πετρελαίου**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αλέξανδρος Παππάς

Επιβλέπων: Βασίλειος Γαγάνης, Επίκουρος Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 10 Ιουλίου 2019

Βασίλειος Γαγάνης, Επίκουρος Καθηγητής

Σοφία Σταματάκη, Καθηγήτρια

Γεώργιος Αποστολόπουλος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Αθήνα, Ιούλιος 2019

Ευχαριστίες

Κατά τη διάρκεια της μελέτης και της συγγραφής της παρούσας διπλωματικής εργασίας, έλαβα αρκετή υποστήριξη και βοήθεια. Θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα επίκουρο καθηγητή του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Βασίλειο Γαγάνη για την αμέριστη, άμεση και συνεχόμενη καταρτισμένη βοήθεια και καθοδήγηση σε όλες τις εκφάνσεις της εργασίας, ώστε το αποτέλεσμα να είναι επιστημονικά άρτιο και θεματικά ολοκληρωμένο.

Επίσης, θέλω να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην καθηγήτρια της ίδιας σχολής Σοφία Σταματάκη, η οποία με ενέπνευσε κατά το τέταρτο και πέμπτο έτος των σπουδών μου, μέσω των μαθημάτων Τεχνολογία Γεωτρήσεων και Μηχανική Πετρελαίων, ώστε να αγαπήσω και να ασχοληθώ με τον κλάδο των υδρογονανθράκων.

Νοιώθω τυχερός και θέλω να ευχαριστήσω την Energean Oil & Gas, που μου έδωσε την ευκαιρία να κάνω πρακτική κοντά τους και να έρθω σε άμεση επαφή με το αντικείμενο που αγαπώ.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ ανήκει δικαιωματικά σε όλους του καθηγητές της σχολής, που καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου ήταν δίπλα μου όταν τους χρειαζόμουν, έτοιμοι να διαθέσουν το χρόνο τους και την εμπειρία τους.

Τέλος, το μεγαλύτερο μου ευχαριστώ μοιράζεται σε δύο σκέλη, το ένα για την οικογένεια μου, και συγκεκριμένα τη μάνα μου, Ζωή, που με βοήθησε όλα τα χρόνια της ζωής μου, αλλά κυρίως στη διάρκεια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο. Το άλλο στην αρραβωνιαστικιά μου, Ελευθερία, η οποία μου προσέφερε αμέριστη βοήθεια και με υπομονή, επιμονή και αγάπη στάθηκε δίπλα μου στις πιεσμένες στιγμές ώστε να ηρεμώ, αλλά και στις δύσκολες ώστε να προχωρώ.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία στοχεύει να μεταδώσει, ολοκληρωμένα, τη γνώση βιβλιογραφικής έρευνας σχετικά με τη διαδικασία εισπίεσης αερίου σε ταμιευτήρες πετρελαίου με στόχο την επίτευξη ανάμιξης των δύο ρευστών. Περιγράφεται αναλυτικά ο μηχανισμός της αναμιξιμότητας με τις επιμέρους περιπτώσεις αναμιξιμότητας πρώτης επαφής (first contact miscibility), εμπρόσθιων επαφών (forward contact miscibility) και οπίσθιων επαφών (backward contact miscibility). Στη συνέχεια εξηγείται η ελάχιστη πίεση (MMP - minimum miscibility pressure) που εξασφαλίζει την αναμιξιμότητα ενός πετρελαίου ταμιευτήρα και ενός εισπιεζόμενου αερίου (ή αερίου μίγματος). Ακολουθεί η συγκεντρωτική παρουσίαση των διαθέσιμων μεθόδων πειραματικών και υπολογιστικών εκτίμησης (κυβική καταστατική εξίσωση και εμπειρικές συσχετίσεις) για εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε ένα σύνολο από πραγματικά ρευστά ταμιευτήρα.

Οι εκτιμήσεις με βάση την κυβική καταστατική εξίσωση (EOS) των Peng-Robinson πραγματοποιήθηκαν με χρήση του λογισμικού WinProp της σουίτας της CMG. Για τη βελτίωση της ακρίβειας των προβλέψεων προηγήθηκε ρύθμιση των ιδιοτήτων του κλάσματος C_{12+} των πετρελαίων, συγκεκριμένα η κρίσιμη πίεση (P_c), η κρίσιμη θερμοκρασία (T_c), ο ακεντρικός παράγοντας (ω) και ο συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (c), με βάση πειραματικά δεδομένα από διαφορική εκτόνωση (DL-differential liberation) αλλά όχι από πειραματικές εκτιμήσεις της MMP καθώς αυτές δεν ήταν διαθέσιμες.

Από την εκτίμηση της MMP με χρήση συσχετίσεων ξεχώρισαν οι συσχετίσεις των Lee, Glaso, Shokir, Li et al, Zhang et al και Valluri et al που έχουν εφαρμογή στα ρευστά που παρουσιάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία καθώς φαίνεται να παρέχουν αξιόπιστες εκτιμήσεις των MMP, αρκετά κοντά σε αυτές που εκτιμήθηκαν μέσω της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson.

Abstract

This dissertation aims to fully share the knowledge of the literature research on the process of gas injection into the oil reservoirs in order to achieve the mixing of the two fluids. The mechanism of miscibility, which is categorized into the first contact miscibility, forward contact miscibility and backward contact miscibility, is described in detail. Right after, the minimum miscibility pressure (MMP), which ensures the miscibility of a reservoir oil with an injection gas (or mixture of gases), is explained. It is followed by the summary of the available methods for estimation of the MMP, experimental and computational (cubic equations of state and empirical correlations), with injection of carbon dioxide (CO₂) at five real reservoir fluids.

The estimations based on Peng-Robinson EOS were performed using the software WinProp of the CMG-suite. To improve the accuracy of the estimations, the properties of the C₁₂₊ fractions of the oils were tuned, namely the critical pressure (P_c), the critical temperature (T_c), the acentric factor (ω) and the volume shift factor (c). The tuning was based on the experimental data from differential liberation test (DL) but not by experimental estimations of the MMP as such were not available.

Among the empirical correlations for estimating the MMP, the correlations of Lee, Glaso, Shokir, Li et al, Zhang et al and Valluri et al that applied to the fluids presented in this dissertation, appear to provide reliable estimations of the MMP which are quite close to those estimated from the Peng-Robinson EOS.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	ii
Περίληψη	iv
Abstract.....	v
Περιεχόμενα	vi
Λίστα διαγραμμάτων	x
Λίστα Πινάκων	xiii
Λίστα Εικόνων	xv
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	1
1.1 Στάδια παραγωγής υδρογονανθράκων	1
1.2 Εισπίεση αερίου υπό συνθήκες ανάμιξης	2
1.3 Περιεχόμενα της εργασίας	3
Κεφάλαιο 2: Αναμιξιμότητα και συμπεριφορά φάσεων.....	5
2.1 Μίγμα δύο συστατικών	5
2.2 Σύστημα τριών συστατικών	6
2.2.1 First contact miscibility	9
2.2.2 Vaporizing gas drive	11
2.2.3 Condensing gas drive:	14
2.2.4 Μη αναμίξιμα ρευστά:.....	17
2.3 Αναμιξιμότητα πολυσυστατικών μιγμάτων.....	17
2.4 Εκτίμησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (MMP)	25
Κεφάλαιο 3: Πειραματικές μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας	27
3.1 Πείραμα λεπτού σωλήνα (slim tube experiment)	27
3.2 Πείραμα αναδυόμενης φυσαλίδας (rising bubble experiment)	32
3.3 Πειράματα επαφής (PVT)	36
3.3.1 Πείραμα διόγκωσης του πετρελαίου (swelling experiment)	36
3.3.2 Forward multiple contact experiment	38
3.3.3 Backward multiple contact experiment.....	39
Κεφάλαιο 4: Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας	41
4.1 Καταστατική εξίσωση ιδανικού και πραγματικού αερίου	41
4.2 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις	42
4.2.1 Κυβική καταστατική εξίσωση Van der Waals (VdW EOS).....	44
4.2.2 Κυβική καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong (RK EOS).....	49
4.2.3 Κυβική καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK EOS)	51

4.2.4	Κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR EOS)	53
4.3	Κανόνες ανάμιξης	58
4.4	Συντελεστής διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου	61
4.5	Τάση διαφυγής ενώσεων	67
4.6	Χρήση καταστατικών εξισώσεων	69
4.7	Χαρακτηρισμός βαρέως κλάσματος (συνήθως C ₇₊)	72
4.7.1	Συσχέτιση Kesler-Lee	75
4.7.2	Συσχέτιση Twu	76
4.7.3	Συσχέτιση Riazi-Duabert	77
4.8	Ρύθμιση των παραμέτρων της καταστατική εξίσωσης	78
Κεφάλαιο 5: Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας		81
5.1	Benham et al (1960)	82
5.2	Holm & Josendal (1974, 1982)	89
5.3	National Petroleum Council (1976)	92
5.4	Cronquist (1978)	93
5.5	Lee (1979)	93
5.6	Yellig & Metcalfe (1980)	94
5.7	Johnson & Pollin (1981)	95
5.8	Orr & Jensten (1984)	97
5.9	Sebastian et al (1985)	98
5.10	Alston et al (1985)	100
5.11	Glaso (1985)	103
5.11.1	Εισπίεση αέριων υδρογονανθράκων	103
5.11.2	Εισπίεση με διοξείδιο του άνθρακα	104
5.11.3	Εισπίεση αζώτου	104
5.12	Firoozabadi & Aziz (1986)	105
5.13	Orr & Silva (1987)	106
5.14	Eakin & Mitch (1988)	108
5.15	Hudgin et al (1990)	109
5.16	Sebastian & Lawrence (1992)	109
5.17	Yuan et al (2005)	110
5.17.1	Εισπίεση καθαρού CO ₂	110
5.17.2	Εισπίεση μη καθαρού CO ₂	111
5.18	Emera & Sarma (2005, 2007)	112
5.18.1	Εισπίεση καθαρού CO ₂	112
5.18.2	Εισπίεση μη καθαρού CO ₂	113

5.19 Shokir (2007)	114
5.20 Li et al (2012).....	116
5.21 Zhang et al (2015)	117
5.22 Valluri et al (2017).....	117
5.23 Συνοπτικά στοιχεία εμπειρικών συσχετίσεων.....	119
5.24 Θερμοκρασιακό εύρος εφαρμογής εμπειρικών συσχετίσεων.....	127
Κεφάλαιο 6: Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων.....	128
6.1 Πετρελαϊκά ρευστά για την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (MMP)	128
6.2 Το λογισμικό WinProp	132
6.3 Η διαδικασία εφαρμογής του λογισμικού WinProp	133
6.4 Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων στο WinProp	135
6.4.1 Ρευστό 1.....	135
6.4.2 Ρευστό 2.....	154
6.4.3 Ρευστό 3.....	172
6.4.4 Ρευστό 4.....	191
6.4.5 Ρευστό 5.....	210
6.4.6 Συνοπτικός πίνακας εφαρμογής της Peng-Robinson EOS	221
6.5 Εφαρμογή των εμπειρικών συσχετίσεων	221
6.5.1 Ρευστό 1.....	221
6.5.2 Ρευστό 2.....	223
6.5.3 Ρευστό 3.....	224
6.5.4 Ρευστό 4.....	225
6.5.5 Ρευστό 5.....	227
6.5.6 Συνοπτικός πίνακας εφαρμογής εμπειρικών συσχετίσεων	229
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα.....	232
7.1 Γενική αξιολόγηση διαθέσιμων μεθόδων προσδιορισμού της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (MMP).....	232
7.2 Αξιολόγηση καταστατικών εξισώσεων σε πραγματικά ρευστά.....	233
7.3 Αξιολόγηση συσχετίσεων σε πραγματικά ρευστά	233
Βιβλιογραφία	242

Λίστα διαγραμμάτων

Διάγραμμα 2.1: Συμπεριφορά φάσεων συστήματος αιθανίου/επτανίου, καθορίζοντας τις MMP (Whitson & Brule, 2000)	6
Διάγραμμα 2.2: Συμπεριφορά φάσεων συστήματος μεθανίου/βουτανίου/δεκάνιου, με τις καμπύλες για μίγματα σταθερής αναλογίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (Whitson & Brule, 2000).....	7
Διάγραμμα 2.3: Τριμερές διάγραμμα, παρουσίαση της ισορροπίας φάσεων ρευστών σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία (Danesh, 1998)	9
Διάγραμμα 2.4: Πιθανοί συνδυασμοί πετρελαίου (O) και αερίου (G) που πετυχαίνουν first contact miscibility.....	10
Διάγραμμα 2.5: Σχηματική απεικόνιση του vaporizing gas drive	11
Διάγραμμα 2.6: Σχηματική απεικόνιση του vaporizing gas drive στην πίεση MMP (Danesh, 1998)	12
Διάγραμμα 2.7: Σχηματική απεικόνιση του condensing gas drive	14
Διάγραμμα 2.8: Σχηματική απεικόνιση του condensing gas drive στην πίεση MMP (Danesh, 1998)	15
Διάγραμμα 2.9: Μεταβολή των ομαδοποιημένων συστατικών στο πετρέλαιο, στο σημείο εισπίεσης σε σχέση με το λόγο του εισπνεζόμενου αερίου/πετρελαίου (Danesh, 1998)	19
Διάγραμμα 2.10: Διάγραμμα φάσεων σε πετρέλαιο στη Βόρεια Θάλασσα με εισπίεση πλούσιου αερίου, όπως εκτιμήθηκε από πείραμα επαφής (Danesh, 1998).....	20
Διάγραμμα 2.11: Τετραμερές διάγραμμα εισπίεσης N ₂ σε διαδικασία vaporizing gas drive (Whitson & Brule, 2000)	25
Διάγραμμα 3.1: Πείραμα slim tube. Η κόκκινη γραμμή είναι η απεικόνιση των σημείων πριν την MMP, ενώ η πράσινη γραμμή δείχνει τα σημεία μετά την MMP. Η τομή τους δίνει την MMP (Schlumberger)	30
Διάγραμμα 3.2: Από πείραμα slim tube, σταδιακή οριζοντίωση της ανάκτησης με αύξηση της πίεσης (Danesh, 1998).....	30
Διάγραμμα 3.3: Λόγος παραγόμενου αερίου προς παραγόμενο πετρέλαιο σε δυο πιέσεις (Danesh, 1998).....	31
Διάγραμμα 3.4: Πείραμα ανάκτησης σε slim tube με εισπνεζόμενο CO ₂ και χρωματική αλλαγή (Whitson & Brule, 2000).....	31
Διάγραμμα 3.5: Συγκέντρωση μεθανίου και αζώτου στο παραγόμενο αέριο, σε μη αναμίξιμη κατάσταση (Danesh, 1998).....	32
Διάγραμμα 3.6: Μεταβλητότητα της πίεσης κορεσμού με προσθήκη μεθανίου σε ελαφρύ πετρέλαιο (Danesh, 1998)	38
Διάγραμμα 3.7: Οι καμπύλες των σημείων φυσαλίδας και δρόσου απομακρύνονται σε backward multiple contact experiment, παρόλο που οι πιέσεις είναι μεγαλύτερες κατά 900psi από την MMP σύμφωνα με πείραμα slim tube (Whitson & Brule, 2000)	40

Διάγραμμα 4.1: Γραφική παράσταση πίεσης-όγκου της καταστατικής εξίσωσης Van der Waals σε πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες (Ahmed, 2016)	46
Διάγραμμα 4.2: Γραφική παράσταση πίεσης-όγκου καθαρού συστατικού σε υπερκρίσιμες, κρίσιμες και υποκρίσιμες θερμοκρασίες (Whitson & Brule, 2000) ...	48
Διάγραμμα 4.3: Συνοπτική παρουσίαση της πορείας για εκτίμηση του γραμμομοριακού όγκου κάθε συστατικού (Γαγάνης).....	57
Διάγραμμα 4.4: Σύγκριση πειραματικά μετρούμενων και εκτιμώμενων πυκνοτήτων κορεσμένου υγρού, ενός δυαδικού συστήματος C1/C10 στους 100 οF και σύγκριση με την κυβική καταστατική εξίσωση τριών παραμέτρων Schmidt-Wenzel (Whitson & Brule, 2000)	67
Διάγραμμα 4.5: Απεικόνιση του διαχωρισμού του ρευστού λόγω αποσυμπίεσης και εμφάνιση της τάσης διαφυγής μεταξύ των φάσεων, αερίου και υγρού (Γαγάνης)....	68
Διάγραμμα 4.6: Τα συστατικά από C6+ και πάνω, με τις πολλές κορυφές στο διάγραμμα, δεν μπορούν να θεωρηθούν καθαρά συστατικά (Γαγάνης).....	74
Διάγραμμα 5.1: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 1500 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C ₅₊ : 180, 200, 220 και 240 g/mol	83
Διάγραμμα 5.2: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 2000 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C ₅₊ : 180 και 200 g/mol	84
Διάγραμμα 5.3: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 2000 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C ₅₊ : 220 και 240 g/mol	84
Διάγραμμα 5.4: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 2500 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C ₅₊ : 180 g/mol.....	85
Διάγραμμα 5.5: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 2500 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C ₅₊ : 200 g/mol.....	85
Διάγραμμα 5.6: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 2500 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C ₅₊ : 220 g/mol.....	86
Διάγραμμα 5.7: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 2500 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C ₅₊ : 240 g/mol.....	86
Διάγραμμα 5.8: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 3000 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C ₅₊ : 180 g/mol.....	87
Διάγραμμα 5.9: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 3000 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C ₅₊ : 200 g/mol.....	87
Διάγραμμα 5.10: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 3000 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C ₅₊ : 220 g/mol.....	88
Διάγραμμα 5.11: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 3000 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C ₅₊ : 240 g/mol.....	88
Διάγραμμα 5.12: Ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με την συσχέτιση των Holm και Josendal (Holm & Josendal, 1974)	90
Διάγραμμα 5.13: Τροποποιημένη γραφική συσχέτιση των Holm και Josendal, από τον Mungan (Green & Wilhite, 1998).....	90

Διάγραμμα 5.14: Η απαιτούμενη πυκνότητα του CO ₂ για εκτόπιση του πετρελαίου επιτυγχάνοντας αναμιξιμότητα, σε σχέση με την ποσότητα του κλάσματος (C ₅ -C ₃₀)/C ₅₊ (Holm & Josendal, 1982).....	91
Διάγραμμα 5.15: Γραφική συσχέτιση Yellig & Metcalfe, με τον περιορισμό της (Yellig & Metcalfe).....	95
Διάγραμμα 5.16: Σύγκριση της προεκβολής της τάσης ατμών του διοξειδίου του άνθρακα με άλλες συσχετίσεις της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (Orr & Jensen)	98
Διάγραμμα 5.17: Ταίριασμα της συσχέτισης με τα πειραματικά δεδομένα (Sebastian et al).....	100
Διάγραμμα 5.18: Σχέση MMP-T _{reservoir} -MW _{C5+} , για καθαρό CO ₂ (Alston et al).....	101
Διάγραμμα 5.19: Συντελεστής διόρθωσης του MMP, για καθαρό CO ₂ (Alston et al)	102
Διάγραμμα 5.20: Θερμοκρασίες εφαρμογής των συσχετίσεων	127
Διάγραμμα 6.1 Κατανομή της θερμοκρασίας (°F) των ρευστών	131
Διάγραμμα 6.2 Κατανομή των ελαφριών συστατικών (% mol) των ρευστών	131
Διάγραμμα 6.3 Κατανομή των μεσαίων συστατικών (% mol) των ρευστών	132
Διάγραμμα 6.4 Κατανομή των βαρέων συστατικών (% mol) των ρευστών	132
Διάγραμμα 6.5 Κατανομή των B _o των ρευστών	132
Διάγραμμα 7.1: Μοριακά βάρη του κλάσματος C ₅₊ των ρευστών στα οποία βασίστηκε η ανάπτυξη της συσχέτισης οι Alston et al (κάθε τελεία είναι και ένα από τα 68 ρευστά)	235
Διάγραμμα 7.2: Εκτιμήσεις MMP για το ρευστό 1	237
Διάγραμμα 7.3: Εκτιμήσεις MMP για το ρευστό 2	237
Διάγραμμα 7.4: Εκτιμήσεις MMP για το ρευστό 3	238
Διάγραμμα 7.5: Εκτιμήσεις MMP για το ρευστό 4	239
Διάγραμμα 7.6: Εκτιμήσεις MMP για το ρευστό 5	239

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 4.1: Σύνοψη μαθηματικών τύπων των καταστατικών εξισώσεων (Ahmed)	56
Πίνακας 4.2: Σύνοψη καταστατικών εξισώσεων	58
Πίνακας 4.3: Συντελεστές αλληλεπίδρασης για χρήση στην SRK EOS, σε μίγμα με υδρογονάνθρακες και μη (Ahmed, 2016)	61
Πίνακας 4.4: Τιμές παράμερου Si, των Whitson και Brule (Ahmed, 2016).....	65
Πίνακας 4.5: Τιμές συντελεστών d και e για το κλάσμα C ₇₊ , όταν δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα (Ahmed, 2016)	65
Πίνακας 4.6: Τιμές συντελεστή ci για τις καταστατικές εξισώσεις PR και SRK (Whitson & Brule, 2000).....	66
Πίνακας 4.7: Πηγή πληροφοριών για το συστατικό, ψευδοσυστατικό και βαρύ κλάσμα (Γαγάνης)	72
Πίνακας 4.8: Παράμετροι για χρήση στην σχέση 83, για εκτίμηση φυσικών ιδιοτήτων	78
Πίνακας 5.1: Εκτίμηση ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας σε σχέση με το °API (National Petroleum Council)	92
Πίνακας 5.2: Διόρθωση της θερμοκρασίας του ταμιευτήρα (National Petroleum Council).....	92
Πίνακας 5.3: Κρίσιμες θερμοκρασίες αερίων	99
Πίνακας 5.4: Πυκνότητα CO ₂ σε συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης, για εκτίμηση της MMP, Orr & Silva (Ahmed)	108
Πίνακας 5.5: Συντελεστές της συσχέτισης Yuan et al, για καθαρό CO ₂ (Ahmed)..	111
Πίνακας 5.6: Συντελεστές του m, του Yuan et al (Ahmed).....	112
Πίνακας 5.7 Τιμές συντελεστή διόρθωσης MF _i (Emera et al, 2007).....	114
Πίνακας 5.8 Όρια εφαρμογής της συσχέτισης των Emera & Sarma για εισπίεση flue gas (Emera et al, 2007).....	114
Πίνακας 5.9: Συντελεστές για τις παραμέτρους, Shokir	115
Πίνακας 5.10: Συνοπτικός πίνακας στοιχείων εμπειρικών συσχετίσεων	119
Πίνακας 6.1: Δεδομένα ρευστών για χρήση στο Winprop	129
Πίνακας 6.2: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 1	140
Πίνακας 6.3: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, με και χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 1	147
Πίνακας 6.4: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 1	153
Πίνακας 6.5: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 2.....	160

Πίνακας 6.6: Παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, με tuning (Saturation Pressure, Two-phase Flash, Differential Liberation), για το ρευστό 2.....	166
Πίνακας 6.7: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, με και χωρίς τη χρήση tuning (μόνο saturation pressure), για το ρευστό 2.....	167
Πίνακας 6.8: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 2.....	171
Πίνακας 6.9: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 3.....	177
Πίνακας 6.10: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, με και χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 3.....	184
Πίνακας 6.11: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 3.....	190
Πίνακας 6.12: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 4.....	196
Πίνακας 6.13: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, με και χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 4.....	203
Πίνακας 6.14: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 4.....	209
Πίνακας 6.15: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 5.....	215
Πίνακας 6.16: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 95LJA04.....	220
Πίνακας 6.17: MMP των ρευστών με χρήση της PR EOS	221
Πίνακας 6.18: MMP των ρευστών με χρήση των εμπειρικών συσχετίσεων	229
Πίνακας 7.1: Σύνοψη εκτιμήσεων της MMP.....	236
Πίνακας 7.2: Min, max και μέτρα διασποράς ρευστού 1	237
Πίνακας 7.3: Min, max και μέτρα διασποράς ρευστού 2	238
Πίνακας 7.4: Min, max και μέτρα διασποράς ρευστού 3	238
Πίνακας 7.5: Min, max και μέτρα διασποράς ρευστού 4	239
Πίνακας 7.6: Min, max και μέτρα διασποράς ρευστού 5	240

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 2.1: Η αναμιξιμότητα μέσω vaporizing gas drive, επιτυγχάνεται στο μέτωπο (Pedersen & Christensen, 2007).....	13
Εικόνα 2.2: Η αναμιξιμότητα μέσω condensing gas drive, επιτυγχάνεται στο σημείο εισπίεσης (Pedersen & Christensen, 2007)	17
Εικόνα 2.3: Η αναμιξιμότητα μέσω συνδυασμένου vaporizing/combined drive επιτυγχάνεται σε περιοχή ανάμεσα στο σημείο εισπίεσης και του μετώπου (Pedersen & Christensen, 2007)	21
Εικόνα 2.4: Πιθανοί μηχανισμοί για την εκτίμηση του multiple contact MMP (Pedersen & Christensen, 2007).....	21
Εικόνα 3.1: Απεικόνιση του εξοπλισμού του slim tube (Perm Inc.)	28
Εικόνα 3.2: Απεικόνιση του εξοπλισμού του rising bubble (Perm Inc.)	33
Εικόνα 3.3: Συμπεριφορά φυσαλίδας σε vaporizing gas drive (Perm Inc.).....	34
Εικόνα 3.4: Συμπεριφορά φυσαλίδας σε condensing gas drive (Perm Inc.).....	35
Εικόνα 3.5: Σχηματική απεικόνιση του πειράματος swelling (PSAT: saturation pressure, CCE: constant composition expansion) (Whitson & Brule, 2000).....	37
Εικόνα 3.6: Σχηματική απεικόνιση forward multiple contact experiment (Danesh, 1998)	39
Εικόνα 3.7: Σχηματική απεικόνιση του backward multiple contact experiment (Danesh, 1998)	39
Εικόνα 6.1: Επιλογή καταστατικής εξίσωσης για χρήση στις εκτιμήσεις στο λογισμικό, για το ρευστό 1.....	135
Εικόνα 6.2: Επιλογή συστατικών, για το ρευστό 1	136
Εικόνα 6.3: Προσθήκη ποσοστιαίας συμμετοχής των συστατικών στο μίγμα, για το ρευστό 1	137
Εικόνα 6.4: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, για το ρευστό 1.....	137
Εικόνα 6.5: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, για το ρευστό 1.....	138
Εικόνα 6.6: Εκτίμηση των B_o και R_s , για το ρευστό 1	139
Εικόνα 6.7: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, για το ρευστό 1.....	141
Εικόνα 6.8: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, για το ρευστό 1	142
Εικόνα 6.9: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, για το ρευστό 1	143
Εικόνα 6.10: Επιλογή των παραμέτρων που θα τροποποιηθούν για την ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης, για το ρευστό 1.....	144
Εικόνα 6.11: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, tuning, για το ρευστό 1	145
Εικόνα 6.12: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, με tuning, για το ρευστό 1.....	145

Εικόνα 6.13: Εκτίμηση των B_0 και R_s , με tuning, για το ρευστό 1+	146
Εικόνα 6.14: Τροποποίηση παραμέτρων με το tuning, για το ρευστό 1	148
Εικόνα 6.15: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, με tuning, για το ρευστό 1	149
Εικόνα 6.16: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, με tuning, για το ρευστό 1	150
Εικόνα 6.17: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, με tuning, για το ρευστό 1	151
Εικόνα 6.18: Επιλογή συνθηκών για εκτίμηση MMP, για το ρευστό 1	152
Εικόνα 6.19: Ομαδοποίηση συστατικών, για το ρευστό 1	153
Εικόνα 6.20: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 1	154
Εικόνα 6.21: Επιλογή καταστατικής εξίσωσης για χρήση στις εκτιμήσεις στο λογισμικό, για το ρευστό 2	154
Εικόνα 6.22: Επιλογή συστατικών, για το ρευστό 2	155
Εικόνα 6.23: Προσθήκη ποσοστιαίας συμμετοχής των συστατικών στο μίγμα, για το ρευστό 2	156
Εικόνα 6.24: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, για το ρευστό 2	157
Εικόνα 6.25: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, για το ρευστό 2	158
Εικόνα 6.26: Εκτίμηση των B_0 και R_s , για το ρευστό 2	159
Εικόνα 6.27: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, για το ρευστό 2 ...	161
Εικόνα 6.28: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, για το ρευστό 2	162
Εικόνα 6.29: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, για το ρευστό 2	163
Εικόνα 6.30: Επιλογή των παραμέτρων που θα τροποποιηθούν για την ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης, για το ρευστό 2	164
Εικόνα 6.31: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, tuning, για το ρευστό 2	165
Εικόνα 6.32: Τροποποίηση παραμέτρων με το tuning, για το ρευστό 2	167
Εικόνα 6.33: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, με tuning, για το ρευστό 2	168
Εικόνα 6.34: Επιλογή συνθηκών για εκτίμηση MMP, για το ρευστό 2	170
Εικόνα 6.35: Ομαδοποίηση συστατικών, για το ρευστό 2	171
Εικόνα 6.36: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 2	172
Εικόνα 6.37: Επιλογή καταστατικής εξίσωσης για χρήση στις εκτιμήσεις στο λογισμικό, για το ρευστό 3	172
Εικόνα 6.38: Επιλογή συστατικών, για το ρευστό 3	173

Εικόνα 6.39: Προσθήκη ποσοστιαίας συμμετοχής των συστατικών στο μίγμα, για το ρευστό 3	174
Εικόνα 6.40: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, για το ρευστό 3.....	174
Εικόνα 6.41: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, για το ρευστό 3.....	175
Εικόνα 6.42: Εκτίμηση των B_0 και R_s , για το ρευστό 3	176
Εικόνα 6.43: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, για το ρευστό 3... ..	178
Εικόνα 6.44: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, για το ρευστό 3	179
Εικόνα 6.45: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, για το ρευστό 3.....	180
Εικόνα 6.46: Επιλογή των παραμέτρων που θα τροποποιηθούν για την ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης, για το ρευστό 3.....	181
Εικόνα 6.47: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, tuning, για το ρευστό 3	181
Εικόνα 6.48: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, με tuning, για το ρευστό 3.....	182
Εικόνα 6.49: Εκτίμηση των B_0 και R_s , με tuning, για το ρευστό 3	183
Εικόνα 6.50: Τροποποίηση παραμέτρων με το tuning, για το ρευστό 3.....	185
Εικόνα 6.51: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, με tuning, για το ρευστό 3	186
Εικόνα 6.52: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, με tuning, για το ρευστό 3	187
Εικόνα 6.53: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, με tuning, για το ρευστό 3	188
Εικόνα 6.54: Επιλογή συνθηκών για εκτίμηση MMP, για το ρευστό 3	189
Εικόνα 6.55: Ομαδοποίηση συστατικών, για το ρευστό 3.....	190
Εικόνα 6.56: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 3	191
Εικόνα 6.57: Επιλογή καταστατικής εξίσωσης για χρήση στις εκτιμήσεις στο λογισμικό, για το ρευστό 4.....	191
Εικόνα 6.58: Επιλογή συστατικών, για το ρευστό 4.....	192
Εικόνα 6.59: Προσθήκη ποσοστιαίας συμμετοχής των συστατικών στο μίγμα, για το ρευστό 4	193
Εικόνα 6.60: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, για το ρευστό 4.....	193
Εικόνα 6.61: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, για το ρευστό 4.....	194
Εικόνα 6.62: Εκτίμηση των B_0 και R_s , για το ρευστό 4	195
Εικόνα 6.63: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, για το ρευστό 4... ..	197

Εικόνα 6.64: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, για το ρευστό 4	198
Εικόνα 6.65: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, για το ρευστό 4.....	199
Εικόνα 6.66: Επιλογή των παραμέτρων που θα τροποποιηθούν για την ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης, για το ρευστό 4.....	200
Εικόνα 6.67: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, tuning, για το ρευστό 4	201
Εικόνα 6.68: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, με tuning, για το ρευστό 4.....	201
Εικόνα 6.69: Εκτίμηση των B_0 και R_s , με tuning, για το ρευστό 4	202
Εικόνα 6.70: Τροποποίηση παραμέτρων με το tuning, για το ρευστό 4.....	204
Εικόνα 6.71: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, με tuning, για το ρευστό 4	205
Εικόνα 6.72: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, με tuning, για το ρευστό 4	206
Εικόνα 6.73: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, με tuning, για το ρευστό 4	207
Εικόνα 6.74: Επιλογή συνθηκών για εκτίμηση MMP, για το ρευστό 4	208
Εικόνα 6.75: Ομαδοποίηση συστατικών, για το ρευστό 4.....	209
Εικόνα 6.76: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 4.....	210
Εικόνα 6.77: Επιλογή καταστατικής εξίσωσης για χρήση στις εκτιμήσεις στο λογισμικό, για το ρευστό 5.....	210
Εικόνα 6.78: Επιλογή συστατικών, για το ρευστό 5.....	211
Εικόνα 6.79: Προσθήκη ποσοστιαίας συμμετοχής των συστατικών στο μίγμα, για το ρευστό 5	212
Εικόνα 6.80: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, για το ρευστό 5.....	212
Εικόνα 6.81: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, για το ρευστό 5.....	213
Εικόνα 6.82: Εκτίμηση των B_0 και R_s , για το ρευστό 5	214
Εικόνα 6.83: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, για το ρευστό 5...	216
Εικόνα 6.84: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, για το ρευστό 5	217
Εικόνα 6.85: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, για το ρευστό 5.....	218
Εικόνα 6.86: Επιλογή συνθηκών για εκτίμηση MMP, για το ρευστό 5	219
Εικόνα 6.87: Ομαδοποίηση συστατικών, για το ρευστό 5.....	220
Εικόνα 6.88: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 5.....	221

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Στάδια παραγωγής υδρογονανθράκων

Τα ρευστά που εντοπίζονται σε ένα ταμιευτήρα είναι υδρογονάνθρακες σε αέρια ή υγρή φάση και νερό με τους υδρογονάνθρακες να παρουσιάζουν εμπορικό ενδιαφέρον. Δεδομένου του γεωλογικού χρόνου που παρήλθε από το σχηματισμό των ταμιευτήρων η σταθερή πίεση και η θερμοκρασία ενός ταμιευτήρα εξασφαλίζει ακινησία και θερμοδυναμική ισορροπία στα ρευστά του. Η πρωτογενής παραγωγή έγκειται στη φυσική ανάκτηση των υδρογονανθράκων με αξιοποίηση της ήδη υπάρχουσας ενέργειας των ρευστών του ταμιευτήρα (λόγω πίεσης) για τη μετακίνησή τους εντός του ταμιευτήρα προς τις γεωτρήσεις και τελικά την παραγωγή τους στην επιφάνεια. Όταν δεν υπάρχει φυσικός μηχανισμός αναπλήρωσης της δαπανούμενης ενέργειας (π.χ. ταμιευτήρας νερού σε επαφή με τον ταμιευτήρα πετρελαίου) επέρχεται η πτώση της πίεσης και συνακόλουθα η ελάττωση ενέργειας του συστήματος, επειδή υπάρχει μεταφορά ύλης από τον ταμιευτήρα, αφήνοντας περισσότερο χώρο στο ρευστά που απομένουν στο κοίτασμα. Η πτώση της πίεσης επιφέρει την ελάττωση του ρυθμού κίνησης των ρευστών στον ταμιευτήρα καθώς και του ρυθμού παραγωγής, με συνέπεια να εγκλωβίζονται στον ταμιευτήρα σημαντικές ποσότητες πετρελαίου που δεν έχουν ανακτηθεί.

Οι μέθοδοι δευτερογενούς παραγωγής που ακολουθούν τη φυσική ανάκτηση, προσδίδουν ενέργεια στο σύστημα μέσω εισπίεσης ρευστών στον ταμιευτήρα, κατακλύζοντας τον ταμιευτήρα με νερό (waterflooding) ή εισπιέζοντας αέριο (gas injection) και έχουν στόχο τη μείωση της ποσότητας πετρελαίου που δεν έχει ανακτηθεί. Στην περίπτωση αυτή, όπου η εισπίεση ρευστών έχει σαν αποτέλεσμα η πίεση στον ταμιευτήρα να παραμένει σταθερή παρά τη παραγωγή, η όλη διεργασία είναι γνωστή ως ‘διατήρηση της πίεσης’ (pressure maintenance). Ωστόσο, ακόμη και μετά την κατάκλυση του ταμιευτήρα με νερό, η διαβρεχτότητα των πετρωμάτων συνεχίζει να εγκλωβίζει σημαντικές ποσότητες πετρελαίου, γνωστό ως υπολειμματικό.

Οι μέθοδοι τριτογενούς παραγωγής, εφαρμόζονται για να ελαττώσουν περαιτέρω ή ακόμα και να μηδενίσουν το εναπομείναν πετρέλαιο ή το υπολειμματικό πετρέλαιο. Σύμφωνα με την καθηγήτρια Σταματάκη Σ. (2004) του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, ‘ο όρος τριτογενή παραγωγή θα πρέπει να χρησιμοποιείται στην

περίπτωση που η παραγωγή στηρίζεται στην ελάττωση του υπολειμματικού πετρελαίου το οποίο μένει στο κοίτασμα μετά την κατάκλιση του σχηματισμού με νερό. Οι μέθοδοι τριτογενούς παραγωγής διακρίνονται σε:

- θερμικές μέθοδοι
- χημικές μέθοδοι
- εκτόπιση με εισπίεση αερίου υπό συνθήκες ανάμιξης
- μικροβιακές μέθοδοι

1.2 Εισπίεση αερίου υπό συνθήκες ανάμιξης

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η μέθοδος εκτόπισης υπάρχοντος πετρελαίου με εισπίεση αερίου υπό συνθήκες ανάμιξης. Το φαινόμενο έγκειται στην εισπίεση αερίου, το οποίο αλληλεπιδρά με το σύστημα πετρέλαιο/πέτρωμα του ταμιευτήρα ώστε να αναπτυχθούν ευνοϊκές συνθήκες για επαύξηση της απόληψης του πετρελαίου, όπως η μείωση των διεπιφανειακών τάσεων μεταξύ υπολειμματικού πετρελαίου/πετρώματος ταμιευτήρα, διόγκωση του πετρελαίου και μείωση του ιξώδους του πετρελαίου. Το εισπιεζόμενο αέριο επηρεάζει την θερμοδυναμική ισορροπία του πετρελαίου/αερίου στον ταμιευτήρα. Αρχικά το εισπιεζόμενο αέριο δεν είναι σε ισορροπία με το πετρέλαιο, ενώ η επαφή μεταξύ των φάσεων επιφέρει αλληλομεταφορά μάζας και ως εκ τούτου αλλάζουν οι ιδιότητες των φάσεων. Η εκτόπιση του πετρελαίου γίνεται αρκετά αποδοτική όταν οι ιδιότητες των φάσεων γίνουν θερμοδυναμικά παρόμοιες. Δηλαδή, επιτυγχάνεται η πλήρης αναμιξιμότητα τους και η διεπιφάνεια μεταξύ τους εξαφανίζεται. Σε επίπεδο πόρων, η επίτευξη της αναμιξιμότητας πετυχαίνει 100% αποδοτικότητα στην παραγωγή, καθώς η έλλειψη της διεπιφάνειας ελαχιστοποιεί το υπολειμματικό πετρέλαιο στους πόρους. Το αέριο μπορεί να παραλάβει συστατικά από τη φάση του πετρελαίου με το μηχανισμό αεριοποίησης υδρογονανθράκων και δημιουργία μηχανισμού «οδήγησης» της παραγωγής δια του προκύπτοντος αερίου μετώπου (vaporizing gas drive), μπορεί το πετρέλαιο να παραλάβει συστατικά από τη φάση του εισπιεζόμενου αερίου με το μηχανισμό συμπύκνωσης υδρογονανθράκων και δημιουργία μηχανισμού «οδήγησης» της παραγωγής δια του προκύπτοντος αερίου μετώπου (condensing gas drive) ή να συντρέχουν και οι δύο παραπάνω μηχανισμοί (combined vaporizing and condensing gas drive).

Αξίζει να σημειωθεί ότι αρκετές φορές κατά τη διαδικασία επαύξησης της απόληψης πετρελαίου με εισπίεση αερίου, εισπνέζονται διαδοχικά αέριο και νερό (WAG-water alternating gas). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται συνήθως με εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα επιτυγχάνοντας καλύτερη σάρωση του πετρελαίου του ταμιευτήρα από το εισπνέζόμενο ρευστό αυξάνοντας το χρόνο επαφής των υδρογονανθράκων με το αέριο και τελικά κάνοντας αποτελεσματικότερη η εκτόπιση του πετρελαίου προς τις παραγωγικές γεωτρήσεις.

Η επιτυχία της εκτόπισης εξαρτάται από την πίεση εισπίεσης η οποία θα πρέπει να εξασφαλίζει ότι το αέριο εισπίεσης και το πετρέλαιο σε βάθος ταμιευτήρα θα φτάσουν ομαλά στην επιθυμητή πίεση που τα καθιστά αναμιξιμα. Είναι σαφές ότι η ελάχιστη απαιτούμενη πίεση αναμιξιμότητας (MMP - minimum miscibility pressure) ώστε να επιτευχθεί θερμοδυναμικά σταθερό μονοφασικό ρευστό ανάμεσα στο πετρέλαιο και στο εισπνέζόμενο αέριο και εκτόπιση με εισπίεση αερίου να πραγματοποιηθεί υπό συνθήκες ανάμιξης, αποτελεί ιδιότητα μείζονος σημασίας για το σχεδιασμό της εκτόπισης.

Η πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας γίνεται με πειραματικές και με υπολογιστικές μεθόδους. Οι υπολογιστικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χρήση καταστατικών εξισώσεων και τη χρήση εμπειρικών συσχετίσεων. Η συνήθης υπολογιστική μέθοδος είναι η χρήση καταστατικών εξισώσεων, οι οποίες συσχετίζουν την πίεση, τη θερμοκρασία και τον όγκο του ρευστού, με στόχο να παραχθούν όλα τα θερμοδυναμικά δεδομένα, μεταξύ αυτών και όσα σχετίζονται με τη διαδικασία της αναμιξιμότητας.

1.3 Περιεχόμενα της εργασίας

Στα επόμενα κεφάλαια παρουσιάζεται αναλυτικά η βιβλιογραφική έρευνα σχετικά με τη διαδικασία εισπίεσης αερίου σε ταμιευτήρες πετρελαίου με στόχο την επίτευξη ανάμιξης των δύο ρευστών. Περιγράφεται αναλυτικά ο μηχανισμός της αναμιξιμότητας με τις επιμέρους περιπτώσεις αναμιξιμότητας πρώτης επαφής (first contact), εμπρόσθιων επαφών (forward contact) και οπίσθιων επαφών (backward contact). Στη συνέχεια εξηγείται η ελάχιστη πίεση (MMP – minimum miscibility pressure) που εξασφαλίζει την αναμιξιμότητα ενός πετρελαίου ταμιευτήρα και ενός εισπνέζόμενου αερίου (ή αερίου μίγματος). Ακολουθεί η συγκεντρωτική παρουσίαση των διαθέσιμων μεθόδων πειραματικών και υπολογιστικών εκτίμησης της MMP και

1. Εισαγωγή

η εφαρμογή και ερμηνεία των αποτελεσμάτων της χρήσης των υπολογιστικών μεθόδων (κυβική καταστατική εξίσωση και εμπειρικές συσχετίσεις) για εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε ένα σύνολο από πραγματικά ρευστά ταμιευτήρα.

Ειδικότερα, στο δεύτερο κεφάλαιο, η παρούσα εργασία παρουσιάζει τη θεωρία της επίτευξης αναμιξιμότητας και της συμπεριφοράς των φάσεων μεταξύ δύο ρευστών. Στο τρίτο, τέταρτο και πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας δηλαδή οι διαθέσιμες πειραματικές διαδικασίες, η χρήση καταστατικών εξισώσεων και οι εμπειρικές συσχετίσεις, αντίστοιχα. Τέλος, στο έκτο κεφάλαιο, γίνεται η χρήση των καταστατικών εξισώσεων και των εφαρμοστέων εμπειρικών συσχετίσεων για πέντε ρευστά και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα. Η εργασία ολοκληρώνεται με την παρουσίαση των συμπερασμάτων στο κεφάλαιο επτά.

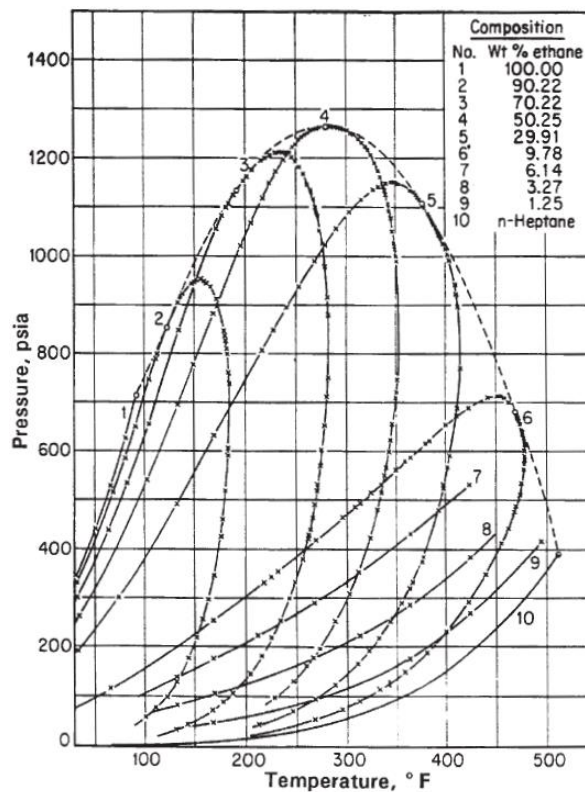
Κεφάλαιο 2: Αναμιξιμότητα και συμπεριφορά φάσεων

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται το φαινόμενο της αναμιξιμότητας από θερμοδυναμική άποψη. Μελετώνται οι συνθήκες κάτω από τις οποίες μπορεί να επιτευχθεί η αναμιξιμότητα και να επιτευχθεί η απλή εισπίεση όπως συμβαίνει στη δευτερογενή παραγωγή.

2.1 Μίγμα δύο συστατικών

Σε μίγματα δύο συστατικών, η αναμιξιμότητα καθορίζεται εύκολα από το διάγραμμα πίεσης/θερμοκρασίας. Στο **διάγραμμα 2.1** η διακεκομμένη γραμμή αναπαριστά το γεωμετρικό τόπο των κρίσιμων σημείων για όλα τα μίγματα αιθανίου και επτανίου, όπου πάντα εμπεριέχει όλα τα πιθανά μίγματα των δύο συστατικών. Για ορισμένη θερμοκρασία σε ένα δυαδικό σύστημα, η κρίσιμη πίεση σε αυτή τη θερμοκρασία αναπαριστά την ελάχιστη πίεση (MMP-minimum miscibility pressure) όπου η αναμιξιμότητα μπορεί να επιτευχθεί ανεξάρτητα από την αναλογία των συστατικών αυτών καθώς όλοι οι φάκελοι P-T, ανεξάρτητα από τη σύσταση του μίγματος βρίσκονται κάτω από τη διακεκομμένη γραμμή.

2. Αναμιξιμότητα και συμπεριφορά φάσεων



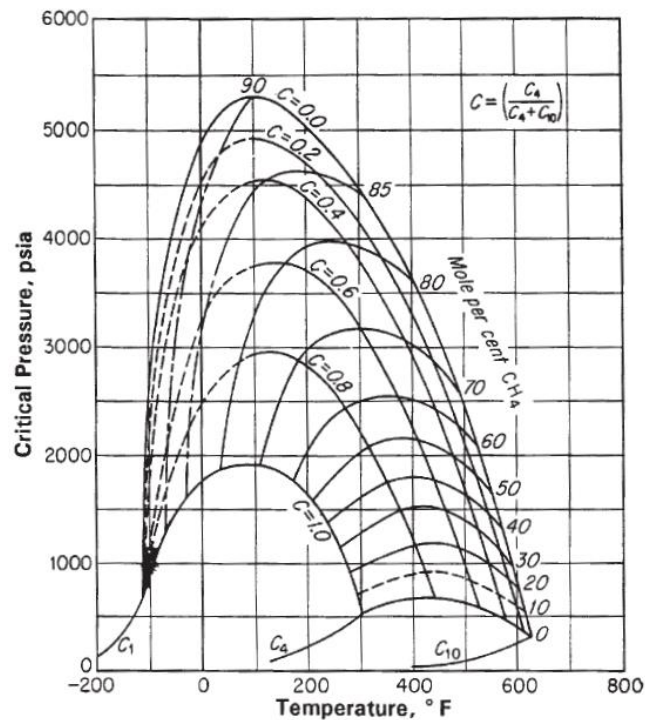
Διάγραμμα 2.1: Συμπεριφορά φάσεων συστήματος αιθανίου/επτανίου, καθορίζοντας τις MMP (Whitson & Brule, 2000)

Για πιέσεις μεγαλύτερες της MMP, στο σύστημα θα σχηματιστεί μονοφασικό ρευστό. Επίσης το **διάγραμμα 2.1** δείχνει ότι με αύξηση της θερμοκρασίας για χαμηλές τιμές, αυξάνεται η MMP, αλλά το φαινόμενο αναστρέφεται σε υψηλές τιμές θερμοκρασίας, όπου η MMP μειώνεται με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας.

2.2 Σύστημα τριών συστατικών

Η επίτευξη της αναμιξιμότητας μπορεί να αναπαρασταθεί σε διάγραμμα πίεσης/θερμοκρασίας. Στο **διάγραμμα 2.2** φαίνονται οι καμπύλες των κρίσιμων πιέσεων στις ανάλογες θερμοκρασίες για ένα σύστημα με μεθάνιο, βουτάνιο και δεκάνιο (C_1 , C_4 , C_{10}). Για σύσταση καθορισμένη με την επί τοις εκατό συγκέντρωση μεθανίου z_{C1} και την παράμετρο $C = z_{C4}/(z_{C4} + z_{C10})$, η τοποθεσία των κρίσιμων πιέσεων έμμεσα προσδιορίζει την αναμιξιμότητα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Για παράδειγμα, στους 280 °F και σε 2000 psia, η σύνθεση σε κρίσιμη κατάσταση απαντάται σε $z_{C1} = 0.5$ και $C = 0.85$. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι η σύσταση αθροίζεται πάντα στη μονάδα, υπολογίζονται και τα $z_{C4} = 0.42$ και $z_{C10} = 0.08$. (Whitson & Brule, 2000)

2. Αναμιξιμότητα και συμπεριφορά φάσεων



Διάγραμμα 2.2: Συμπεριφορά φάσεων συστήματος μεθανίου/βουτανίου/δεκάνιου, με τις καμπύλες για μίγματα σταθερής αναλογίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (Whitson & Brule, 2000)

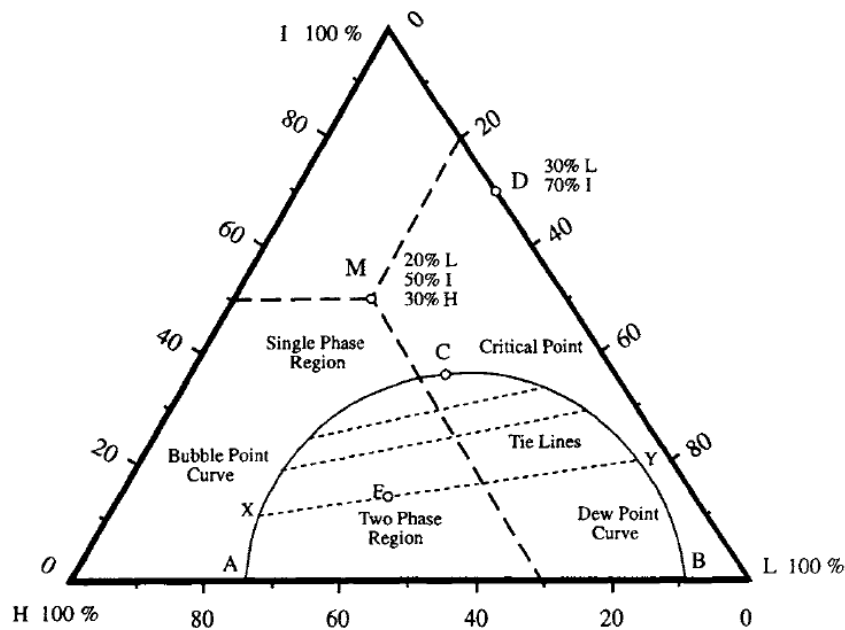
Σε αντίθεση με τα μίγματα δύο συστατικών, γνωρίζοντας μόνο τη σύσταση του μίγματος στην κρίσιμη θερμοκρασία σε ένα σύστημα τριών συστατικών, δεν συμπεραίνεται αυτόματα αν δύο μίγματα των τριών αυτών συστατικών θα είναι αναμίξιμα γιατί δεν είναι γνωστή η πίεση στη οποία επιτυγχάνεται η αναμιξιμότητα. Χρειάζεται περαιτέρω έρευνα-μελέτη για την εκτίμηση της αναμιξιμότητας μεταξύ των ρευστών. Ένα τριμερές διάγραμμα, διάγραμμα που περιγράφει τη συμπεριφορά των φάσεων σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί αν δύο μίγματα τριών συστατικών είναι αναμίξιμα.

Η συμπεριφορά φάσεων μίγματος τριών συστατικών (L: ελαφριά-light, I: ενδιάμεσα-intermediate, H: βαριά-heavy) σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία απεικονίζεται σε τριμερές διάγραμμα, όπως το **διάγραμμα 2.3**. Κάθε κορυφή του τριγωνικού διαγράμματος αναπαριστά ένα καθαρό συστατικό, σε συγκέντρωση 100%, ενώ κάθε δυαδικό μίγμα απεικονίζεται ως σημείο στις ακμές, όπως το σημείο D. Κάθε σημείο μέσα στο διάγραμμα αναπαριστά μίγμα των συστατικών των τριών κορυφών, όπως το σημείο M. Όταν δύο ρευστά διαφορετικής σύστασης αναμιγνύονται, το τελικό ρευστό βρίσκεται πάνω στην ευθεία γραμμή που ενώνει τα δύο αρχικά ρευστά. Η γραμμή

αυτή ονομάζεται dilution line ή operating line ή composition path, και η σύσταση του μίγματος μπορεί να βρεθεί με τον κανόνα του μοχλού.

Ο φάκελος φάσεων απεικονίζεται με τα γράμματα ACB στο **διάγραμμα 2.3**, και η θέση του στα τριμερή διαγράμματα εδράζεται ανάμεσα στα βαριά και στα ελαφριά. Για το λόγο αυτό μπορεί να απεικονίζεται μερικές φορές εδραζόμενος στο κάτω μέρος του τριγωνικού διαγράμματος (όπως στο **διάγραμμα 2.3**), ενώ αν τα συστατικά τοποθετηθούν με διαφορετική σειρά θα εδράζεται στην αριστερή ή τη δεξιά ακμή του. Ο καμπύλη του φακέλου αντιπροσωπεύει συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία (όπως και όλα τα σημεία του τριμερούς διαγράμματος) και περιέχει όλες τις συστάσεις κορεσμού του μίγματος, σε αντίθεση με το κλασικό P-T διάγραμμα που εκτιμά τις συνθήκες κορεσμού ενός μίγματος. Το μέγεθος του φακέλου των φάσεων επηρεάζεται από την εκάστοτε πίεση. Αυξάνοντας την πίεση, μειώνεται το μέγεθος του φακέλου. Κάθε μίγμα, F, που βρίσκεται μέσα στον φάκελο σχηματίζει στις τρέχουσες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας μια φάση ατμού Y, και μια φάση υγρού X. Η γραμμή XY, που ενώνει τις δύο αυτές φάσεις σε θερμοδυναμική ισορροπία ονομάζεται γραμμή σύνδεσης (tie line). Έτσι το αριστερό μέρος AC της καμπύλης ACB, αναπαριστά κορεσμένα υγρά, δηλαδή τα σημεία φυσαλίδας (bubble points), ενώ το δεξί μέρος AB της καμπύλης ACB, αναπαριστά κορεσμένα αέρια, δηλαδή τα σημεία δρόσου (dew points). Τα δύο αυτά τμήματα της καμπύλης συγκλίνουν στο σημείο C, στο κρίσιμο σημείο (critical point), ή αλλιώς plait point. Κάθε σημείο εκτός του φακέλου των φάσεων, αναπαριστά υποκορεσμένο, επομένως μονοφασικό ρευστό.

2. Αναμιξιμότητα και συμπεριφορά φάσεων



Διάγραμμα 2.3: Τριμερές διάγραμμα, παρουσίαση της ισορροπίας φάσεων ρευστών σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία (Danesh, 1998)

Τέλος, από το **διάγραμμα 2.3** φαίνεται ότι τα δυαδικά μίγματα που αποτελούνται από Light και Intermediate όπως και τα μίγματα από Intermediate και Heavy, σχηματίζουν μονοφασικά ρευστά όταν αναμιχθούν σε οποιεσδήποτε αναλογίες, αφού η operation line, που αποτελεί μέρος των ακμών αυτών δεν τέμνει το φάκελο των φάσεων. Αντίθετα, δυαδικό μίγμα από Light και Heavy σχηματίζει μονοφασικό ρευστό μόνο όταν τα συστατικά αναμιγνύονται σε συγκεκριμένες αναλογίες, έτσι ώστε το τελικό μίγμα να είναι εκτός του φακέλου των φάσεων. Δύο ρευστά θεωρούνται ότι είναι αναμίξιμα, όταν σχηματίζουν μονοφασικά ρευστά σε κάθε αναλογία μεταξύ τους, υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία. Επομένως, οποιαδήποτε δύο ρευστά, που η operation line των συστάσεών τους δεν διασταυρώνεται με τη περιοχή του φακέλου των φάσεων είναι αναμίξιμα.

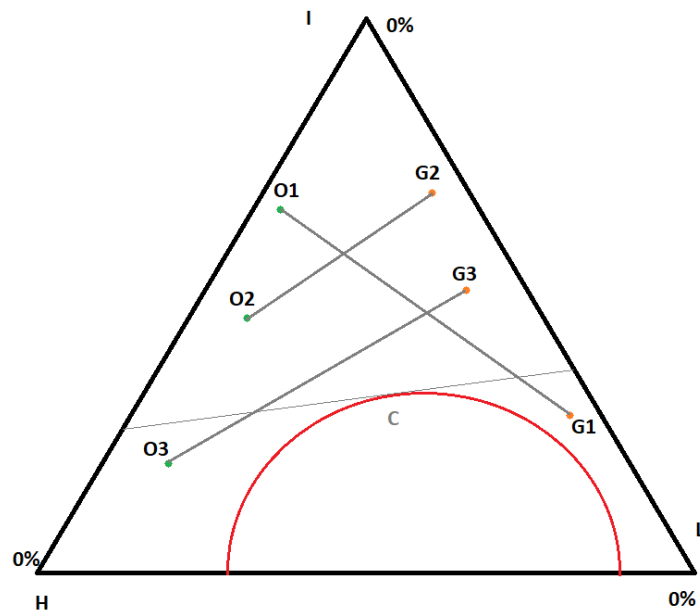
Η επίτευξη της αναμιξιμότητας ή μη μπορεί να εξεταστεί με τη σχετική τοποθεσία των δύο μιγμάτων, πετρελαίου και αερίου, ως προς την εφαπτομένη στο κρίσιμο σημείο. Σύμφωνα με τον Stalkup, υπάρχουν οι επόμενες πιθανές εκδοχές:

2.2.1 First contact miscibility

Όταν το εισπνεζόμενο ρευστό και το πετρέλαιο του ταμιευτήρα αναμιγνύονται σε οποιαδήποτε αναλογία και σχηματίζουν μονοφασικό ρευστό, ορίζεται ως αναμιξιμότητα πρώτης επαφής (miscible by first contact).

2. Αναμιξιμότητα και συμπεριφορά φάσεων

Το μίγμα πετρελαίου-αερίου με τα ίδια τρία συστατικά θα είναι αναμίξιμο ήδη κατά την πρώτη επαφή τους εάν η γραμμή που ενώνει τα δύο ρευστά σε ένα τριμερές διάγραμμα δεν τέμνει το φάκελο φάσεων, όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 2.4**. Με κόκκινη γραμμή φαίνεται ο φάκελος φάσεων και από το κρίσιμο σημείο C διέρχεται η εφαπτόμενη. Οι συνδυασμοί O1G1, O2G2 και O3G3, οδηγούν μονοφασικό ρευστό με αναμιξιμότητα δια πρώτης επαφής (first contact miscibility), αφού οι operation lines δεν τέμνουν τη γραμμή του φακέλου.



Διάγραμμα 2.4: Πιθανοί συνδυασμοί πετρελαίου (O) και αερίου (G) που πετυχαίνουν first contact miscibility

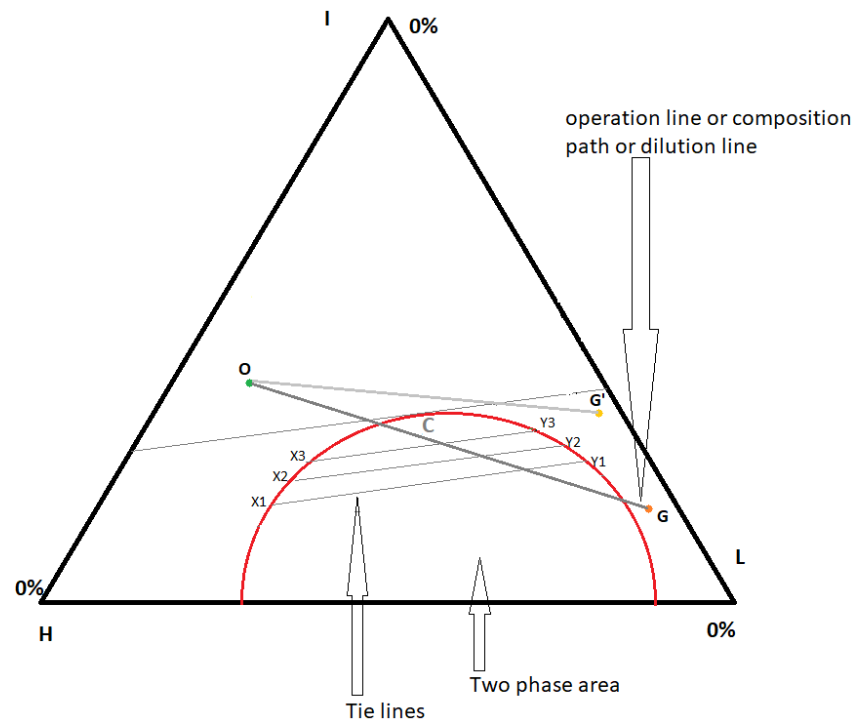
Η ελάχιστη πίεση που απαιτείται για ένα πετρέλαιο ταμιευτήρα και ένα εισπνεζόμενο αέριο για να επιτευχθεί η αναμιξιμότητα με πρώτη επαφή, ονομάζεται ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με πρώτη επαφή (FCMMP-first contact minimum miscibility pressure). Στην περίπτωση μιγμάτων στις γραμμές O1G1, O2G2 και O3G3 η πίεση στην οποία έχει σχεδιαστεί ο φάκελος φάσεων είναι υψηλότερη από την MMP. Πράγματι, η πίεση μπορεί να μειωθεί, οπότε ο φάκελος θα διογκωθεί χωρίς, ωστόσο, να τέμνει τις γραμμές ανάμιξης κι επομένως να συνεχίζει να εξασφαλίζει αναμιξιμότητα με πρώτη επαφή. Επομένως, στην πίεση MMP ο φάκελος θα εφάπτεται οριακά της γραμμής ανάμιξης.

Στην περίπτωση που ένα εισπνεζόμενο αέριο δεν είναι αναμίξιμο με το πετρέλαιο με την πρώτη επαφή, μπορεί να επιτευχθεί αναμιξιμότητα δια πολλαπλών επαφών

(multiple contact miscibility) με τους μηχανισμούς vaporizing gas drive και condensing gas drive, ή και με τον συνδυασμό αυτών των δύο μηχανισμών, όπως παρουσιάζεται στη συνέχεια.

2.2.2 Vaporizing gas drive

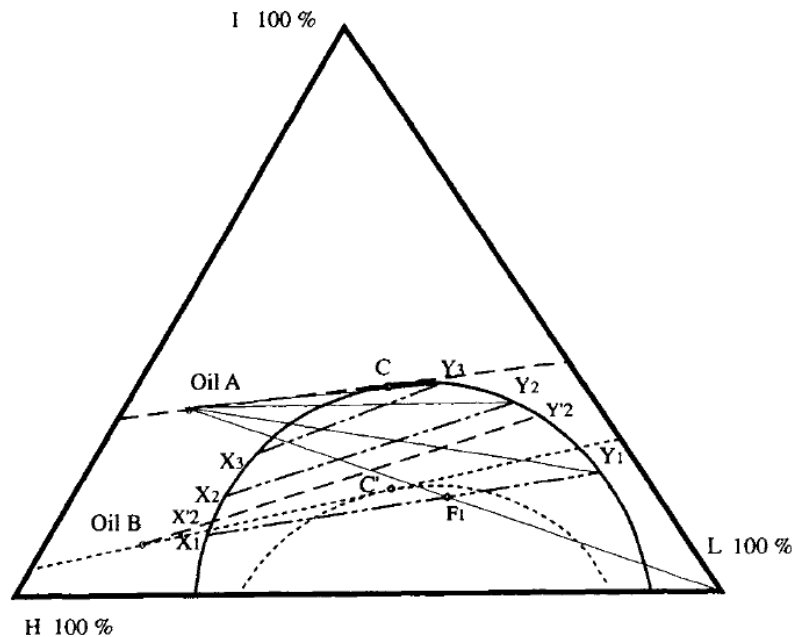
Δεδομένου ότι η εφαιπτόμενη στο κρίσιμο σημείο διαχωρίζει το τριμερές διάγραμμα σε δύο περιοχές, η σύσταση του εισπνεζόμενου αερίου βρίσκεται στην περιοχή που περιλαμβάνει το φάκελο φάσεων, ενώ η σύσταση του πετρελαίου βρίσκεται στην περιοχή που δεν υπάρχει ο φάκελος φάσεων και η γραμμή που ενώνει τις συστάσεις των δυο μιγμάτων τέμνει το φάκελο φάσεων, όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 2.5** για το OG. Σε αυτή τη περίπτωση η αναμιξιμότητα επιτυγχάνεται μέσω του μηχανισμού της εξάτμισης και μπορεί να επιτευχθεί για πολύ πλούσια αέρια ή σε πολύ μεγάλες πιέσεις για φτωχά συστήματα. Επισημαίνεται η διαφορά για το OG', όπου είναι αναμιξιμο με την πρώτη επαφή (miscible by first contact).



Διάγραμμα 2.5: Σχηματική απεικόνιση του vaporizing gas drive

Ο μηχανισμός χρησιμοποιεί την εξάτμιση των μέσου μοριακού βάρους μορίων από το πετρέλαιο προς το αέριο, όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 2.6**.

2. Αναμιξιμότητα και συμπεριφορά φάσεων



Διάγραμμα 2.6: Σχηματική απεικόνιση του vaporizing gas drive στην πίεση MMP (Danesh, 1998)

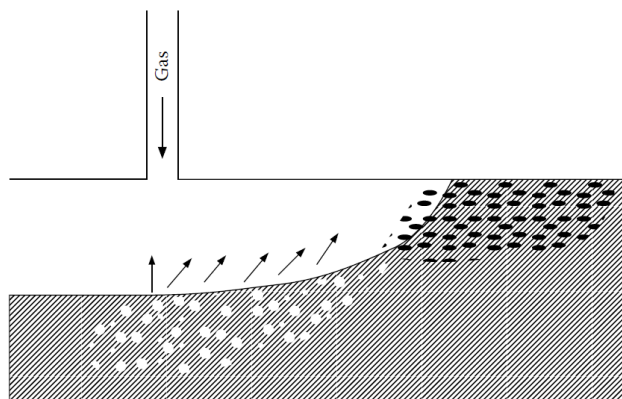
Με την επαφή του ελαφρού αερίου L με το πετρέλαιο A σε αναλογία η οποία βρίσκεται στο εσωτερικό του φακέλου φάσεων, το σχηματιζόμενο μίγμα είναι ασταθές και διαχωρίζεται σε δύο θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις, την υγρή φάση X_1 και τη φάση ατμού Y_1 , με το ολικό μίγμα να βρίσκεται στο σημείο F_1 . Η φάση Y_1 έχει προέλθει από την αρχική φάση L μετά τη δέσμευση μερικών μορίων μεσαίου μοριακού βάρους από το πετρέλαιο A. Στη συνέχεια, η κινούμενη αέρια φάση Y_1 έρχεται σε επαφή με φρέσκο πετρέλαιο A και με ανάλογη διαδικασία διαχωρίζεται στη νέα υγρή φάση X_2 και τη νέα φάση ατμού Y_2 , η οποία γίνεται σταδιακά ακόμα πιο πλούσια σε μεσαία κλάσματα. Παράλληλα η σύσταση της φάσης του πετρελαίου γίνεται X_2 καθώς έρχεται σε επαφή με περισσότερο φρέσκο αέριο και ατμοποιείται μέρος του μεσαίου κλάσματός της. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται καθώς επέρχεται επόμενη μεταβολή σε Y_3 και X_3 , έως ότου τελικά το αέριο γίνει αναμίξιμο με το πετρέλαιο στο σημείο C, όπου η εφαπτομένη στο κρίσιμο σημείο, όπου είναι και η critical tie line με μηδενικό μήκος, περνάει από το σημείο του πετρελαίου A.

Προκειμένου να ελεγχθεί κατά πόσον το εισπνεζόμενο αέριο L, μπορεί να επιτύχει αναμιξιμότητα με το πετρέλαιο B, εφαρμόζεται η ίδια διαδικασία σχηματίζοντας μίγμα των B και L το οποίο θα διαχωριστεί σχηματίζοντας νέες υγρές φάσεις και νέες φάσεις ατμού. Παρατηρείται, ωστόσο, ότι η εξελικτική διαδικασία θα διακοπεί όταν το διαχωριζόμενο αέριο και υγρό φτάσουν στην tie line $X_2'Y_2'$, η οποία αν εκταθεί

περνάει από το σημείο του πετρελαίου B. Πράγματι, στην περίπτωση αυτή, κάθε μίγμα του πετρελαίου B με το αέριο Y'_2 ανήκει στην tie line $X'_2Y'_2$ κι επομένως δεν οδηγεί σε περαιτέρω μεταβολή της σύστασης του διαχωριζόμενου αερίου. Ωστόσο, η αναμιξιμότητά τους μπορεί να επιτευχθεί αυξάνοντας την πίεση ώστε να μικρύνει ο φάκελος των φάσεων, όπως φαίνεται από τον μικρότερο φάκελο με την διακεκομμένη γραμμή.

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα έχει επιλεγεί η ελάχιστη πίεση (που αντιστοιχεί σε διογκωμένο φάκελο φάσεων) ώστε η εφαπτομένη στο κρίσιμο σημείο να διέρχεται από τη σύσταση του πετρελαίου A. Επομένως, πρόκειται για την ακραία-ελάχιστη πίεση όπου πετυχαίνεται αναμιξιμότητα, δηλαδή την MMP. Εάν η σύσταση του πετρελαίου A βρίσκεται σε οποιοδήποτε σημείο πάνω από την εφαπτομένη στο κρίσιμο σημείο η αναμιξιμότητα του πετρελαίου A με το εισπνεζόμενο αέριο είναι εξασφαλισμένη αν και θα μπορούσε να επιτευχθεί ακόμα και σε χαμηλότερη πίεση. Άρα μπορεί να ειπωθεί ότι, για ορισμένο πετρέλαιο και εισπνεζόμενο αέριο, η ελάχιστη πίεση για να επιτευχθεί η αναμιξιμότητα (MMP) είναι εκείνη όπου θα μεταβάλει το μέγεθος του φακέλου των φάσεων ώστε η εφαπτομένη στο κρίσιμο σημείο να περνάει από το πετρέλαιο, για να επιτευχθεί το vaporizing gas drive. Στην πίεση MMP, η limiting tie line γίνεται η critical tie line καθώς η αέρια φάση γίνεται πλουσιότερη μέσω πολλαπλών επαφών με το αρχικό πετρέλαιο, επιτυγχάνοντας την κρίσιμη σύσταση.

Κατά το vaporizing gas drive, η αναμιξιμότητα επιτυγχάνεται στο μέτωπο της εισπνοής, όπως φαίνεται στην **εικόνα 2.1**. Το αέριο μεταβάλλεται σταδιακά από την αρχική του σύσταση στην κρίσιμη σύσταση, μέχρι να φτάσει στο μέτωπο.



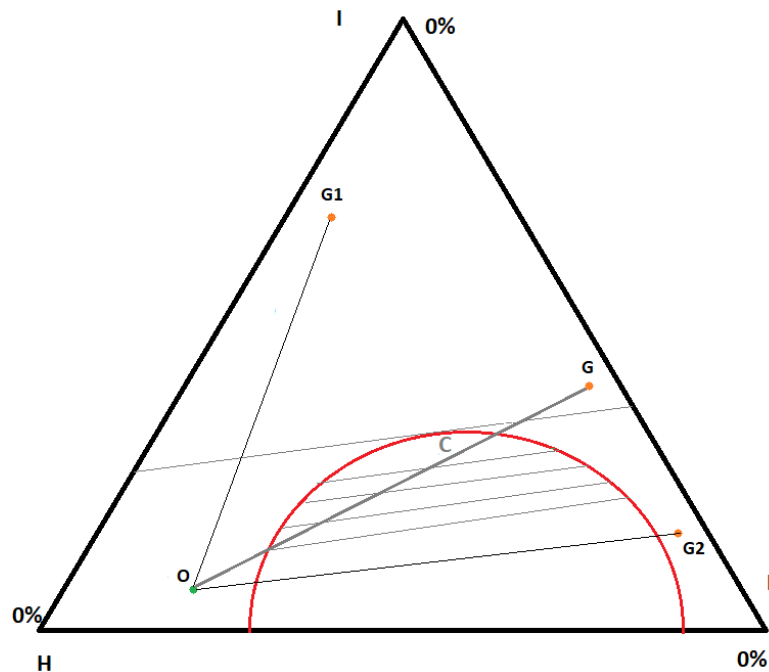
Εικόνα 2.1: Η αναμιξιμότητα μέσω vaporizing gas drive, επιτυγχάνεται στο μέτωπο (Pedersen & Christensen, 2007)

Η σύσταση του εισπνεζόμενου αερίου φαίνεται να μην επιδρά καθόλου στο αποτέλεσμα της αναμιξιμότητας κατά την vaporizing gas drive, όπως φάνηκε και στο **διάγραμμα 2.6**.

2.2.3 Condensing gas drive:

Ένα αέριο πλούσιο σε μεσαία συστατικά μπορεί να μην επιτυγχάνει αναμιξιμότητα μέσω της αεριοποίησης μορίων μεσαίου βάρους από το πετρέλαιο, όπως αναφέρθηκε στον προηγούμενο μηχανισμό vaporizing gas drive, αλλά μέσω της συμπύκνωσης των μέσου μοριακού βάρους μορίων του στο πετρέλαιο. Αυτή η διεργασία λέγεται condensing gas drive.

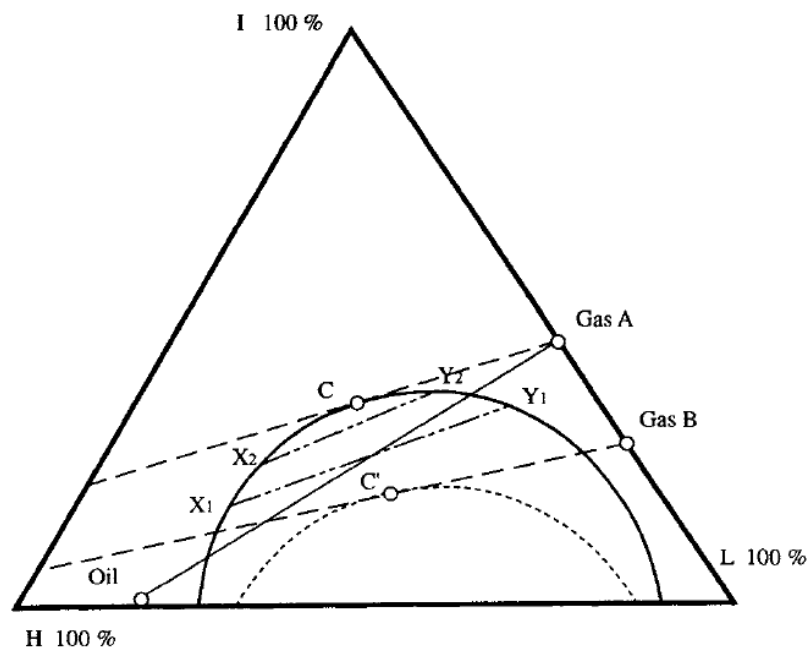
Στο παράδειγμα του **διαγράμματος 2.7**, η σύσταση του πετρελαίου O σε σχέση με την εφαπτομένη στο κρίσιμο σημείο βρίσκεται προς την πλευρά του φάκελου φάσεων, ενώ η σύσταση του εισπνεζόμενου αερίου G βρίσκεται στην αντίθετη πλευρά και η γραμμή OG που ενώνει τις συστάσεις των δυο μιγμάτων τέμνει το φάκελο φάσεων. Σε αυτή τη περίπτωση η αναμιξιμότητα επιτυγχάνεται μέσω του μηχανισμού της συμπύκνωσης. Επισημαίνεται η διαφορά για το $OG1$ το οποίο είναι miscible by first contact καθώς και για το $OG2$ το οποίο δεν είναι καν αναμίξιμο υπό αυτές τις συνθήκες.



Διάγραμμα 2.7: Σχηματική απεικόνιση του condensing gas drive

2. Αναμιξιμότητα και συμπεριφορά φάσεων

Ο μηχανισμός χρησιμοποιεί την συμπύκνωση των μέσου μοριακού βάρους μορίων από το αέριο προς το πετρέλαιο, όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 2.8**.



Διάγραμμα 2.8: Σχηματική απεικόνιση του condensing gas drive στην πίεση MMP (Danesh, 1998)

Με την επαφή του αερίου Α με το πετρέλαιο σε αναλογία η οποία βρίσκεται στο εσωτερικό του φάκελου φάσεων, το σχηματιζόμενο μίγμα είναι ασταθές και διαχωρίζεται σε δύο θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις, την υγρή φάση X1 και τη φάση ατμού Y1. Σχηματίζονται θερμοδυναμικά δύο φάσεις η αέρια Y1 και η υγρή X1. Η φάση X1 έχει προέλθει από την αρχική φάση του πετρελαίου μετά τη δέσμευση μερικών μορίων μεσαίου μοριακού βάρους από το αέριο Α. Στη συνέχεια, η υγρή φάση X1 έρχεται σε επαφή με φρέσκο αέριο Α και με ανάλογη διαδικασία διαχωρίζεται στη νέα φάση ατμού Y2 και τη νέα υγρή φάση X2 η οποία γίνεται σταδιακά ακόμα πλουσιότερη σε μεσαία κλάσματα. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου τελικά το πετρέλαιο γίνει αναμίξιμο με το αέριο στο σημείο C, όπου η εφαπτομένη στο κρίσιμο σημείο, όπου είναι και η critical tie line με μηδενικό μήκος, περνάει από το σημείο του αερίου Α

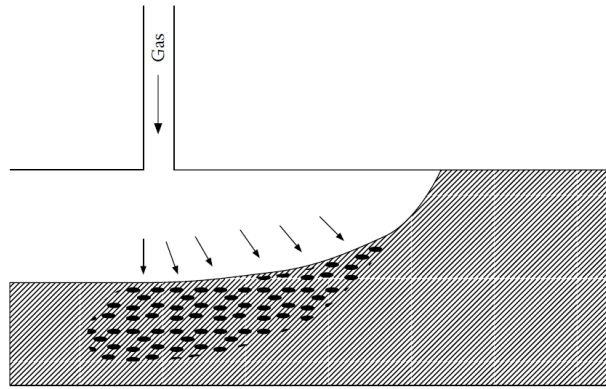
Προκειμένου να ελεγχθεί κατά πόσο το πετρέλαιο, μπορεί να επιτύχει αναμιξιμότητα με το αέριο B, εφαρμόζεται η ίδια διαδικασία σχηματίζοντας μίγμα του πετρελαίου και του B το οποίο θα διαχωριστεί σχηματίζοντας νέες υγρές φάσεις και νέες φάσεις

ατμού. Παρατηρείται, ωστόσο, ότι η εξελικτική διαδικασία θα διακοπεί όταν το διαχωριζόμενο αέριο και υγρό φτάσουν στη limiting tie line η οποία είναι διαφορετική και χαμηλότερα της critical tie line. Ωστόσο, η αναμιξιμότητα τους μπορεί να επιτευχθεί αυξάνοντας την πίεση ώστε να μικρύνει ο φάκελος των φάσεων, όπως φαίνεται από το μικρότερο φάκελο με τη διακεκομμένη γραμμή και το νέο κρίσιμο σημείο C', από το οποίο η νέα critical tie line περνάει από σημείο του πετρελαίου. Μπορεί επίσης να γίνει προεπεξεργασία του αερίου και να γίνει πιο πλούσιο ώστε να επιτευχθεί η αναμιξιμότητα. Εμπλουτίζοντας τα μεσαία συστατικά του (π.χ. αναμειγνύοντάς το με LPG), το αέριο αποκτά σύσταση η οποία πλησιάζει περισσότερο αυτή του σημείου I κι επομένως απομακρύνεται από τον φάκελο φάσεων καθιστώντας δυνατή την επίτευξη αναμιξιμότητας. Το επίπεδο του εμπλουτισμού στο οποίο η επέκταση της critical tie line περνάει από το σημείο της σύστασης του αερίου στο διάγραμμα ονομάζεται ελάχιστο επίπεδο εμπλουτισμού αερίου για τη βελτίωση της αναμιξιμότητας (MME-minimum miscibility enrichment).

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα έχει επιλεγεί η ελάχιστη πίεση (με μεγάλο φάκελο φάσεων) ώστε η εφαπτομένη στο κρίσιμο σημείο να διέρχεται από τη σύσταση του εισπνεζόμενου αερίου και είναι η ακραία-ελάχιστη πίεση όπου πετυχαίνεται αναμιξιμότητα. Η σύσταση του αερίου μπορεί να βρίσκεται σε οποιοδήποτε σημείο πάνω από εφαπτομένη στο κρίσιμο σημείο στο συγκεκριμένο παράδειγμα, ώστε να επιτευχθεί η αναμιξιμότητα του με το πετρέλαιο.

Άρα μπορεί να ειπωθεί ότι, για ορισμένο πετρελαίου και εισπνεζόμενο αέριο, η ελάχιστη πίεση για να επιτευχθεί η αναμιξιμότητα (MMP) είναι εκείνη όπου θα μεταβάλει το μέγεθος του φακέλου των φάσεων ώστε η εφαπτομένη στο κρίσιμο σημείο να περνάει από το αέριο, για να επιτευχθεί το condensing gas drive. Στην πίεση MMP, η limiting tie line γίνεται η critical tie line καθώς η πετρελαϊκή φάση γίνεται πλουσιότερη μέσω πολλαπλών επαφών με το εισπνεζόμενο αέριο, επιτυγχάνοντας την κρίσιμη σύσταση.

Κατά το condensing gas drive, η αναμιξιμότητα επιτυγχάνεται στο σημείο εισπίεσης, όπως φαίνεται στην **εικόνα 2.2**. Το πετρέλαιο μεταβάλλεται σταδιακά από την αρχική του σύσταση στην κρίσιμη σύσταση, μέχρι να φτάσει την κρίσιμη στο σημείο εισπίεσης.



Εικόνα 2.2: Η αναμιξιμότητα μέσω condensing gas drive, επιτυγχάνεται στο σημείο εισπίεσης (Pedersen & Christensen, 2007)

Η σύσταση του πετρελαίου φαίνεται να μην επιδρά καθόλου στο αποτέλεσμα της αναμιξιμότητας κατά την condensing gas drive, όπως φάνηκε και στο **διάγραμμα 2.8**.

2.2.4 Μη αναμίξιμα ρευστά:

Όταν οι συστάσεις του πετρελαίου και του εισπιεζόμενου αερίου βρίσκονται στην πλευρά του φάκελου των φάσεων σε σχέση με την εφαπτομένη στο κρίσιμο σημείο, τότε το μίγμα τους για πολλές αναλογίες ανάμιξης δεν είναι σταθερό και διαχωρίζεται σε νέα μίγματα, τα οποία εμφανίζουν θερμοδυναμική ισορροπία αλλά όχι αναμιξιμότητα για τον σχηματισμό μονοφασικού ρευστού.

2.3 Αναμιξιμότητα πολυσυστατικών μιγμάτων

Για ένα πραγματικό σύστημα τριών συστατικών, η επιτυχία της αναμιξιμότητας μπορεί να καθοριστεί από ένα τριμερές διάγραμμα σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση. Ψευδό-τριμερή διαγράμματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πολυσυστατικά μίγματα, όπου τα συστατικά είναι ομαδοποιημένα σε τρεις ομάδες και αναπαριστώνται στις κορυφές του τριγώνου. Η συνήθης τακτική της ομαδοποίησης θέλει το μεθάνιο (C_1) και το άζωτο (N_2) να θεωρούνται ως το ελαφρύ ψευδό-συστατικό, το αιθάνιο (C_2) μέχρι το εξάνιο (C_6) μαζί με το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) να θεωρούνται ως το ενδιάμεσο ψευδό-συστατικό και το βαρύ κλάσμα (C_{7+}) να θεωρείται ως το βαρύ ψευδό-συστατικό. Μερικές φορές το διοξείδιο του άνθρακα ομαδοποιείται ως ελαφρύ ψευδό-συστατικό.

Η έννοια της αναμιξιμότητας μέσω πολλαπλών επαφών γραφικά χρησιμοποιώντας το τριμερές διάγραμμα, είναι εφαρμόσιμη για τα πραγματικά ρευστά ταμιευτήρα, όμως το διάγραμμα δεν θα πρέπει να χρησιμοποιείται στο σχεδιασμό μιας πραγματικής

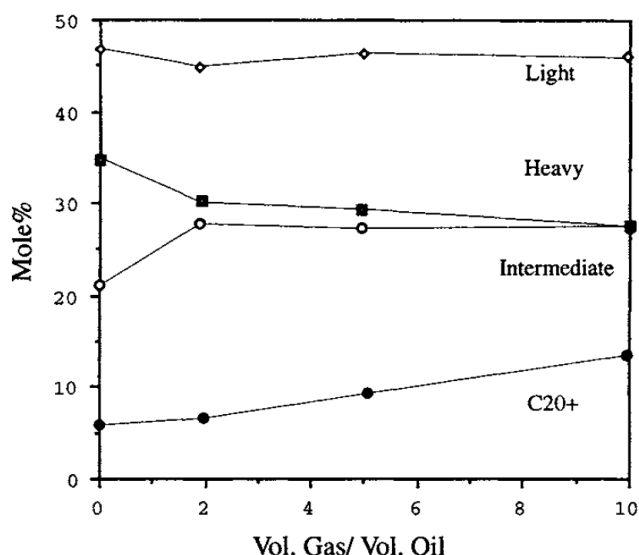
διαδικασίας, αλλά για μια γρήγορη, προκαταρκτική εκτίμηση της πιθανότητας επίτευξης αναμιξιμότητας των υποψήφιων ταμιευτήρων. Η βασική ιδέα της αναμιξιμότητας πολλαπλών επαφών με μεταφορά μάζας μεταξύ των φάσεων και η απαίτηση να επιτευχθεί η κρίσιμη σύσταση συνεχίζει να ισχύει για πραγματικά συστήματα. Όμως, η ύπαρξη μεγάλου αριθμού συστατικών σε ένα πραγματικό ρευστό ταμιευτήρα παρέχει επιπλέον ενδεχόμενα για παραλλαγές της σύστασης και για επίτευξη αναμιξιμότητας.

Η αναμιξιμότητα με πολλαπλές επαφές μπορεί να επιτευχθεί μόνο όταν η πορεία της σύστασης του μίγματος αέριο-πετρέλαιο περνάει από τη κρίσιμη κατάσταση. Καθώς η critical tie line, σε ένα τριμερές σύστημα με δεδομένη πίεση και θερμοκρασία είναι μοναδική, η αναμιξιμότητα καθορίζεται μόνο από τις δύο limiting tie lines. Όταν η critical tie line συμπίπτει με την limiting tie line και περνάει από το σημείο σύστασης του πετρελαίου, η αναμιξιμότητα πετυχαίνεται με vaporizing gas drive. Όταν η critical tie line συμπίπτει με την limiting tie line και περνάει από το σημείο σύστασης του εισπνεζόμενου αερίου, η αναμιξιμότητα πετυχαίνεται με condensing gas drive.

Σε ένα πραγματικό σύστημα, είναι πιθανό να επιτευχθεί αναμιξιμότητα χωρίς κανένα από τις δύο limiting tie lines να διέρχεται από το κρίσιμο σημείο. Αυτό μπορεί να συμβεί γιατί το ρευστό μπορεί να επιτύχει κρίσιμη κατάσταση ούτε στο μέτωπο, ούτε στο σημείο εισπνεύσης, αλλά κάπου στο ενδιάμεσο, στη μεταβατική περιοχή. Αυτό το ενδεχόμενο μπορεί να συμβεί σε μίγματα με περισσότερα των τριών συστατικών. Για παράδειγμα, η κυρίαρχος μηχανισμός προς την αναμιξιμότητα για ένα πλούσιο αέριο είναι συνήθως, αν όχι πάντα, η παραπάνω εκδοχή και όχι ο μηχανισμός condensing gas drive που θα αναμενόταν για ένα τριμερές σύστημα.

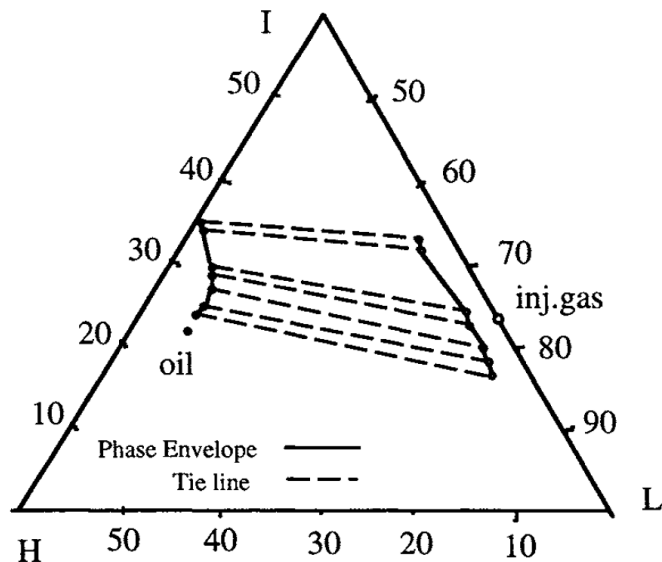
Το εισπνεζόμενο πλούσιο αέριο γενικά δεν περιέχει βαριά κλάσματα, τα οποία εμπεριέχονται στο πετρέλαιο. Έτσι, καθώς το αέριο εμπλουτίζει το πετρέλαιο σε ενδιάμεσα κλάσματα, παίρνει και κάποια από τα ελαφριά των βαριών κλασμάτων. Όταν το πετρέλαιο έρθει σε επαφή με το φρέσκο αέριο, αρχικά το γίνεται ελαφρύτερο, αλλά καθώς έρχεται σε επαφή με περισσότερο αέριο και χάνει από τα ελαφριά των βαριών κλασμάτων, συσσωρεύονται περισσότερα πολύ βαριά κλάσματα, με αποτέλεσμα να γίνεται λιγότερο όμοιο από το εισπνεζόμενο αέριο. Το **διάγραμμα 2.9**, δείχνει τη μεταβολή των ομαδοποιημένων συστατικών στην πετρελαϊκή φάση στο σημείο εισπνεύσης, σε πετρέλαιο στη Βόρεια θάλασσα.

2. Αναμιξιμότητα και συμπεριφορά φάσεων



Διάγραμμα 2.9: Μεταβολή των ομαδοποιημένων συστατικών στο πετρέλαιο, στο σημείο εισπίεσης σε σχέση με το λόγο του εισπιεζόμενου αερίου/πετρελαίου (Danesh, 1998)

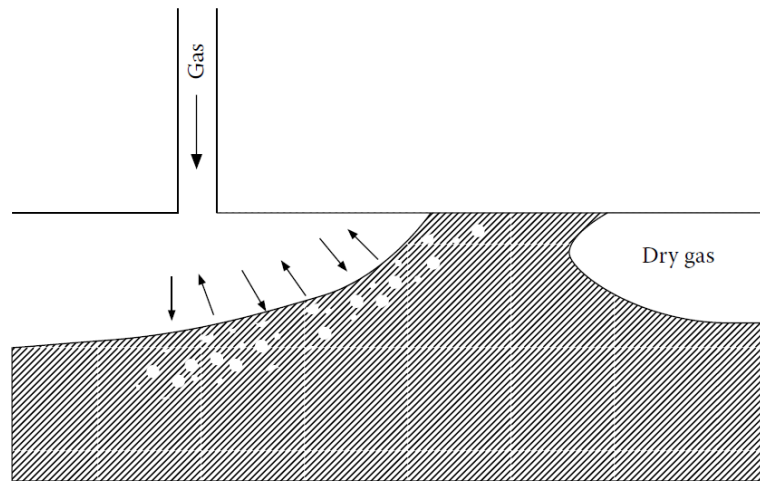
Καθώς το πετρέλαιο έρχεται σε επαφή με περισσότερο πλούσιο αέριο, η συγκέντρωση των C_{7+} μειώνεται, με αποτέλεσμα να ελαφραίνει το πετρέλαιο στην πορεία να επιτευχθεί το *condensing gas drive*. Όμως, μια εξέταση των βαρέων συστατικών, C_{7+} , δείχνει ότι αυτό το κλάσμα έχει αυξηθεί λόγω της εξάτμισης των ελαφριών από τα βαριά συστατικά. Αυτό το πετρέλαιο δεν μπορεί να επιτύχει αναμιξιμότητα με το φρέσκο εισπιεζόμενο αέριο. Ο φάκελος των φάσεων, όπως εκτιμήθηκε εργαστηριακά στο σημείο εισπίεσης αλλά και στο μέτωπο φαίνεται στο **διάγραμμα 2.10**. Οι καμπύλες των σημείων φυσαλίδας και σημείων δρόσου αρχικά συγκλίνουν και στη συνέχεια αποκλίνουν.



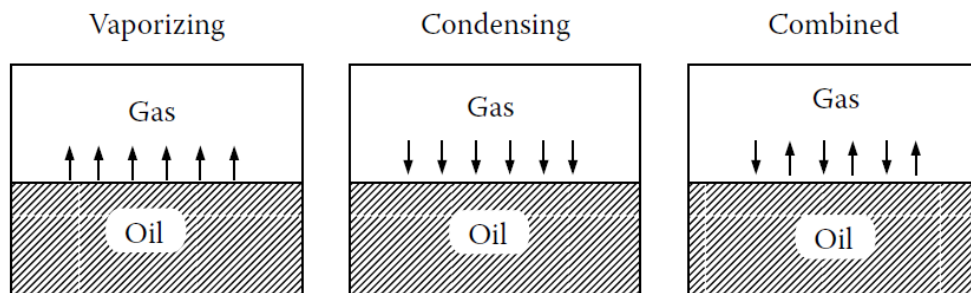
Διάγραμμα 2.10: Διάγραμμα φάσεων σε πετρέλαιο στη Βόρεια Θάλασσα με εισπίεση πλούσιου αέριου, όπως εκτιμήθηκε από πείραμα επαφής (Danesh, 1998)

Καθώς το αέριο προχωράει γίνεται πλουσιότερο σε ελαφριά από τα βαριά συστατικά, εξατμίζονται λιγότερα από αυτά τα συστατικά, ενώ συμπυκνώνει ενδιάμεσα στο πετρέλαιο. Είναι πιθανό ότι ευνοϊκές συνθήκες αναμιξιμότητας επιτυγχάνονται με συνδυασμό vaporizing και condensing gas drive στη ζώνη μετάβασης, όπου το compositional path διέρχεται από το κρίσιμο σημείο. Σύμφωνα με τον Zick (1986) και τη λεπτομερή περιγραφή του φαινομένου από τον Stalkup (1987) ο μηχανισμός για πολυσυστατικά μίγματα, περισσότερα των τριών συστατικών, είναι ο συνδυασμός του condensing gas drive στο μέτωπο και του vaporizing gas drive στο σημείο εισπίεσης, ονομάζεται condensing/vaporizing gas drive (ή combined vaporizing and condensing drive), όπως φαίνεται στην **εικόνα 2.3**. Ενώ οι μηχανισμοί που πρέπει να ληφθούν υπόψη όταν εκτιμάται η MMP με πολλές επαφές, φαίνονται στην **εικόνα 2.4**.

2. Αναμιξιμότητα και συμπεριφορά φάσεων



Εικόνα 2.3: Η αναμιξιμότητα μέσω συνδυασμένου vaporizing/combined drive επιτυγχάνεται σε περιοχή ανάμεσα στο σημείο εισπίεσης και του μετώπου (Pedersen & Christensen, 2007)



Εικόνα 2.4: Πιθανοί μηχανισμοί για την εκτίμηση του multiple contact MMP (Pedersen & Christensen, 2007)

Η αναμιξιμότητα με πολλές επαφές σε πολυσυστατικό σύστημα επιτυγχάνεται μέσω δυναμικής διεργασίας. Για το λόγο αυτό, εκτός από τη συμπεριφορά των φάσεων του ρευστού, επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες. Οι δύο limiting critical tie lines, όπου οι επεκτάσεις τους περνούν από τα σημεία της σύστασης του πετρελαίου ή του αερίου, εξαρτώνται μόνο από τα αρχικά ρευστά. Εάν η αναμιξιμότητα επιτυγχάνεται με το vaporizing gas drive είτε με το condensing gas drive, τότε οι προϋποθέσεις αναμιξιμότητας μπορούν να καθοριστούν από την εκτίμηση της συμπεριφοράς των φάσεων. Αλλιώς η critical tie line, δηλαδή η αναμιξιμότητα, βασίζεται στην τοπική σύσταση του μίγματος του ρευστού επηρεαζόμενη από παράγοντες της ροής. Για το λόγο αυτό ο κατάλληλος τρόπος έρευνας της αναμιξιμότητας με πολλές επαφές, χρειάζεται να περιέχει την προσομοίωση των φάσεων των ρευστών και της συμπεριφοράς των ρευστών, όσο δυνατό πιο κοντά στις συνθήκες του ταμιευτήρα.

Υπάρχουν πολλές δημοσιεύσεις σε μαθηματικές προσομοιώσεις αναμιξιμότητας πολλαπλών επαφών, σε ροή μιας διάστασης. Οι αναφορές του Orr και των συνεργατών του, εφαρμόζουν αναλυτική μέθοδο για την ανάλυση της κυρίαρχης φάσης και της συμπεριφοράς των ρευστών χωρίς διασπορά, σε ένα μίγμα τεσσάρων συστατικών. Το προηγούμενο παρέχει πολύτιμη συμβολή στην κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν την αναμιξιμότητα με πολλές επαφές. Οι συγγραφείς δείχνουν ότι εκτόπιση σε ένα πολυσυστατικό σύστημα, μπορεί να εκφραστεί με μια σειρά ψευδό-τριμερών διαγραμμάτων, όπου το compositional path σταδιακά μετακινείται από ένα διάγραμμα στο επόμενο. Όταν έχει επέλθει η θερμοδυναμική ισορροπία του μίγματος και υπάρχουν οι φάσεις του ατμού και του υγρού, η μεταφορά από το ένα τριμερές διάγραμμα στο επόμενο συμβαίνει σε μια κοινή tie line μεταξύ των δύο διαγραμμάτων, η οποία ονομάζεται cross over tie line. Η ύπαρξη των τριμερών διαγραμμάτων αυξάνεται με την αύξηση των συστατικών και ο αριθμός των cross over tie lines είναι ίσος με τον αριθμό των συστατικών μειωμένος κατά τρία. Όταν μια cross over tie line ή μια limiting tie line συμπέσει με την critical tie line, έχει επιτευχθεί αναμιξιμότητα.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η εκτίμηση των συνθηκών της αναμιξιμότητας βασιζόμενη στις limiting tie lines δεν είναι επαρκής για τα πραγματικά συστήματα. Όταν η διεργασία είναι σίγουρα η εξάτμιση, όπως όταν το μεθάνιο εκτοπίζει πετρέλαιο αποτελούμενο μόνο από υδρογονάνθρακες, η tie line του πετρελαίου (ως vaporizing gas drive) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση των συνθηκών της αναμιξιμότητας. Η εκτίμηση της αναμιξιμότητας με ένα πλούσιο εισπνεζόμενο αέριο, χρησιμοποιώντας την tie line του αερίου (ως condensing gas drive), είναι αναμενόμενο να είναι αναξιόπιστη στις περισσότερες των περιπτώσεων. Ακόμα και όταν μια cross over tie line ελέγχει την αναμιξιμότητα, η εκτίμηση για τις συνθήκες αναμιξιμότητας δεν είναι απλή. Ακόμα και αν η tie line που ορίζεται από μονοδιάστατη και χωρίς διασπορά ροή, όπως προτάθηκε από την John και τους συνεργάτες του, μπορεί να μην αναπαριστά τις πραγματικές συνθήκες. Έχει δειχθεί ότι η διασπορά, η εμφάνιση δακτυλισμών στη ροή λόγω διαφοράς ιξώδους (viscous fingering) και ο διαχωρισμός λόγω βαρύτητας μπορεί να επηρεάζουν την επίτευξη της αναμιξιμότητας, σε συνθήκες που μελετήθηκαν να είχαν καταφέρει την αναμιξιμότητα, ενώ σε πραγματικές συνθήκες ταμειυτήρα να υπάρχει ροή δύο φάσεων.

Ο ψευδό-τριμερής φάκελος των φάσεων σε πολυσυστατικά συστήματα δεν είναι μοναδικός, σε αντίθεση με τα συστήματα τριών συστατικών. Χρειάζεται να κατασκευαστεί από αλληλουχία πολλαπλών επαφών, όπου η διαδικασία ξεκινά με το πετρέλαιο του ταμιευτήρα και το εισπνεζόμενο αέριο. Μετέπειτα, η διαδικασία για το vaporizing και το condensing gas drive είναι διαφορετικές. Η διαδικασία με επαφή προς τα εμπρός (forward contact) κατά την οποία η αέρια φάση προχωρά προς ανάμιξη με φρέσκο πετρέλαιο εφαρμόζεται για το vaporizing gas drive και η διαδικασία με επαφή προς τα πίσω (backward contact) κατά την οποία η πετρελαϊκή φάση προχωρά προς ανάμιξη με φρέσκο εισπνεζόμενο αέριο εφαρμόζεται για το condensing drive (ή enriched gas drive).

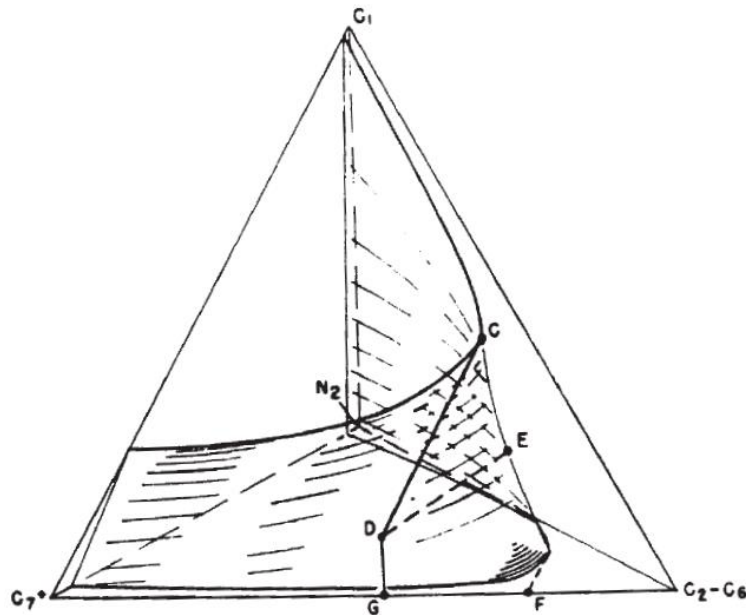
Forward contact: Η μέθοδος αυτή αρχίζει με την ανάμιξη του εισπνεζόμενου αερίου με το πετρέλαιο του ταμιευτήρα. Η σύσταση του μίγματος σε θερμοδυναμική ισορροπία, παρέχει δύο σημεία πάνω σε μια tie line στο ψευδό-τριμερές διάγραμμα. Στη συνέχεια, το αέριο του διφασικού μίγματος απομακρύνεται και τοποθετείται σε επαφή με αρχικό πετρέλαιο, για τον σχηματισμό ενός καινούριου διφασικού μίγματος σε θερμοδυναμική ισορροπία. Πάλι, το μίγμα δίνει δύο σημεία σε μια καινούρια tie line στο ψευδό-τριμερές διάγραμμα. Η διαδικασία απομακρύνοντας το αέριο σε θερμοδυναμική ισορροπία και τοποθετώντας το σε επαφή με πετρέλαιο αρχικής σύστασης επαναλαμβάνεται μέχρις ότου είτε το εμπλουτισμένο αέριο γίνει αναμιξιμο με το πετρέλαιο του ταμιευτήρα, είτε η σύσταση του μίγματος πετρελαίου-αερίου σε θερμοδυναμική ισορροπία σταματήσει να αλλάζει. Εάν συμβεί η πρώτη περίπτωση, τότε η αναμιξιμότητα είναι επιτυχής και καθορίζεται ολόκληρος ο φάκελος των φάσεων μέχρι και το κρίσιμο σημείο. Ενώ, εάν συμβεί η δεύτερη περίπτωση, τότε δεν επέρχεται η αναμιξιμότητα αλλά υπάρχει μόνο θερμοδυναμική ισορροπία μέχρι ενός σημείου και μόνο ένα τμήμα του φάκελου των φάσεων καθορίζεται.

Backward contact: Το ψευδό-τριμερές διάγραμμα για τη μέθοδο του condensing gas drive, δημιουργείται από τη διαδικασία backward contact. Η διαδικασία αυτή αρχίζει με την ανάμιξη του εισπνεζόμενου αερίου με το πετρέλαιο του ταμιευτήρα. Η σύσταση του μίγματος σε θερμοδυναμική ισορροπία, παρέχει δύο σημεία πάνω σε μια tie line στο ψευδό-τριμερές διάγραμμα. Στη συνέχεια, το πετρέλαιο του διφασικού μίγματος απομακρύνεται και τοποθετείται σε επαφή με αρχικό αέριο, για τον σχηματισμό ενός καινούριου διφασικού μίγματος σε θερμοδυναμική ισορροπία. Η διαδικασία απομακρύνοντας το πετρέλαιο σε θερμοδυναμική ισορροπία και τοποθετώντας το σε

επαφή με αέριο αρχικής σύστασης επαναλαμβάνεται μέχρις ότου είτε το εμπλουτισμένο πετρέλαιο γίνει αναμίξιμο με το εισπνεζόμενο αέριο, είτε η σύσταση του μίγματος πετρελαίου-αερίου σε θερμοδυναμική ισορροπία σταματήσει να αλλάζει. Εάν συμβεί η πρώτη περίπτωση, τότε η αναμιξιμότητα είναι επιτυχής και καθορίζεται ολόκληρος ο φάκελος των φάσεων μέχρι και το κρίσιμο σημείο. Ενώ, εάν συμβεί η δεύτερη περίπτωση, τότε δεν επέρχεται η αναμιξιμότητα αλλά υπάρχει μόνο θερμοδυναμική ισορροπία μέχρι ενός σημείου και μόνο ένα τμήμα του φάκελου των φάσεων καθορίζεται.

Ο Zick ισχυρίζεται ότι η αναπαράσταση του ψευδό-τριμερούς διαγράμματος του condensing gas drive μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένη ερμηνεία του πραγματικού μηχανισμού ανάκτησης του πετρελαίου. Επιπλέον ισχυρίζεται ότι η απλή διαδικασία του condensing gas drive συμβαίνει ελάχιστες φορές σε ταμειυτήρες. Από την άλλη πλευρά, η αναπαράσταση του ψευδό-τριμερούς διαγράμματος του vaporizing gas drive, πιθανόν αποδίδει εύλογη περιγραφή του πραγματικού μηχανισμού εκτόπισης.

Τέλος, έχουν χρησιμοποιηθεί τετραμερές διαγράμματα για να περιγράψουν την αναμιξιμότητα σε πολυσυστατικά μίγματα. Όμως η επιπρόσθετη διάσταση, του τετάρτου συστατικού κάνει την κατανόηση του διαγράμματος πιο δύσκολη. Επίσης, η μοναδικότητα της μίας κρίσιμης tie line σε ένα τριμερές διάγραμμα, δεν ισχύει σε αυτή την περίπτωση. Οι Koch και Hutchinson, παρουσίασαν την περίπτωση του τετραμερούς διαγράμματος, **διάγραμμα 2.11**, με εισπίεση N_2 σε διαδικασία vaporizing gas drive.



Διάγραμμα 2.11: Τετραμερές διάγραμμα εισπίεσης N₂ σε διαδικασία vaporizing gas drive (Whitson & Brule, 2000)

2.4 Εκτίμησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (MMP)

Η πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας είναι σημαντική για το εγχείρημα επαύξησης της απόληψης πετρελαίου σε ένα ταμειευτήρα. Η ανακριβής πρόρρηση της, μπορεί να επιφέρει σοβαρές επιπτώσεις. Για παράδειγμα, αν προταθεί πολύ υψηλή MMP μπορεί να επιφέρει μεγάλα λειτουργικά έξοδα, ακόμα και την αστοχία του αποθήκευτρου πετρώματος λόγω της υψηλής πίεσης με την οποία θα εισπιαστεί το αέριο. Σε αντίθετη περίπτωση, αν προταθεί χαμηλή MMP, η εκτόπιση μπορεί να γίνει αναποτελεσματική, οδηγώντας σε υψηλό ρίσκο για αποτυχία του εγχειρήματος λόγω της έλλειψης επίτευξης της προσδοκώμενης αναμιξιμότητας του αερίου με το πετρέλαιο και κατ' επέκταση τη μειωμένη ανακτησιμότητα. Για τους λόγους αυτούς, η μεγαλύτερη ακρίβεια στην πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας επιφέρει σημαντικά οικονομικά οφέλη.

Η πρόρρηση μπορεί να γίνει με πειραματικές ή υπολογιστικές προσεγγίσεις. Οι πρώτες είναι κοστοβόρες, χρονοβόρες, ενώ παρέχουν μεγάλη ακρίβεια και χρησιμοποιούνται κυρίως στον σχεδιασμό του εγχειρήματος, ενώ οι δεύτερες παρέχουν χαμηλότερη ακρίβεια και είναι απλές, γρήγορες και οικονομικότερες λύσεις για την εκτίμηση της MMP σε ευρύ φάσμα συνθηκών.

2. Αναμιξιμότητα και συμπεριφορά φάσεων

Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες μη πειραματικές προσεγγίσεις είναι η χρήση καταστατικών εξισώσεων με υπολογισμούς της συμπεριφοράς των φάσεων και μοντελοποίηση σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, και οι εμπειρικές συσχετίσεις βασισμένες σε πειραματικά αποτελέσματα. Παρακάτω, στη διπλωματική εργασία, παρουσιάζονται οι πειραματικές διεργασίες, οι χρήσιμες καταστατικές εξισώσεις και οι εμπειρικές συσχετίσεις.

Κεφάλαιο 3: Πειραματικές μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζονται οι πειραματικές διαδικασίες που σχετίζονται με την εισπίεση αερίου και πραγματοποιούνται με διαφορετικούς στόχους οι οποίοι ποικίλουν από την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας μέχρι την παραγωγή ογκομετρικών και δεδομένων σχετικά με τη σύσταση.

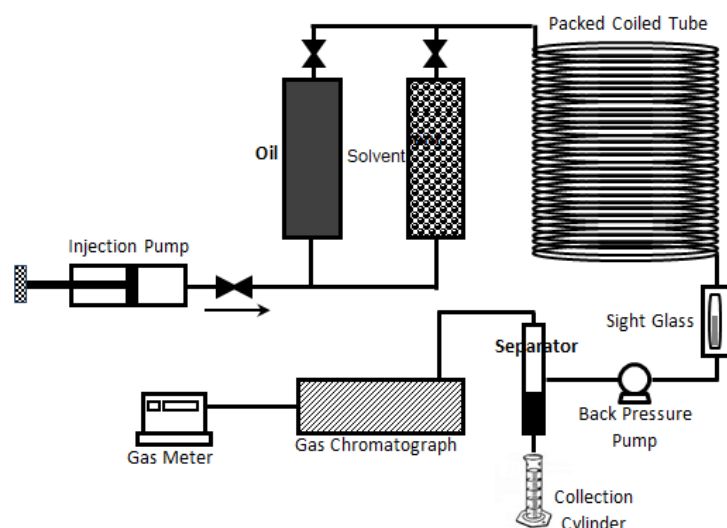
Πρώτα αναφέρονται τα πειράματα λεπτού σωλήνα (slim tube experiment) και αναδυόμενης φυσαλίδας (rising bubble experiment) τα οποία χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας και στην συνέχεια τα πειράματα επαφής (PVT) τα οποία εκτιμούν τις ογκομετρικές ιδιότητες των ρευστών, τις συστάσεις και τις φυσικές ιδιότητές τους.

3.1 Πείραμα λεπτού σωλήνα (slim tube experiment)

Αν και δεν υπάρχει καθολικά αποδεκτός ορισμός της αναμιξιμότητας με πολλαπλές επαφές σε πολυσυστατικά συστήματα, οι περισσότεροι ορισμοί σχετίζονται με τις καμπύλες απόδοσης της ανάκτησης πετρελαίου που λαμβάνονται κάτω από διάφορα σενάρια εισπίεσης αερίου μέσω εργαστηριακών πειραμάτων εκτόπισης. Το πείραμα slim tube χρησιμοποιείται εργαστηριακά για το σκοπό αυτό και αναφέρεται συχνά ως πρότυπο στη βιομηχανία παρόλο που δεν υπάρχει πρότυπη διαδικασία ή πρότυπα κριτήρια για τον προσδιορισμό της MMP με χρήση slim tube.

Η σχηματική απεικόνιση του εξοπλισμού για το slim tube φαίνεται στην **εικόνα 3.1**. Αποτελείται από ένα λεπτό σωλήνα 5 έως 40m πληρωμένο με ομοιόμορφα συμπτυκνωμένη άμμο συγκεκριμένης κοκκομετρικής σύστασης ή από άλλο υλικό παρόμοιου πορώδους, με εξωτερική διάμετρο 6,35 mm, για προσομοίωση πρακτικά μονοδιάστατης ροής. Καθώς το μήκος του δεν επιτρέπει την τοποθέτηση του σωλήνα σε ευθεία γραμμή, εφαρμόζεται σπειροειδής περιέλιξη του και η διοχέτευση του αερίου γίνεται από το ανώτερο μέρος. Το μήκος του σωλήνα, η διάμετρος, ο τύπος του υλικού πλήρωσης, η διαπερατότητα και το πορώδες δεν είναι τυποποιημένα και στο χώρο της βιομηχανίας έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα μεγέθη αυτών των χαρακτηριστικών.

3. Πειραματικές μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας



Εικόνα 3.1: Απεικόνιση του εξοπλισμού του slim tube (Perm Inc.)

Ο σωλήνας είναι αρχικά κορεσμένος με ρευστά του ταμιευτήρα και διατηρείται στη θερμοκρασία του ταμιευτήρα και πίεση πάνω από το σημείο φυσαλίδας. Από το άκρο του σωλήνα εισπνέζεται το υποψήφιο αέριο αναμιξιμότητας και κατά συνέπεια το πετρέλαιο εκτοπίζεται μέσα στο σωλήνα υπό σταθερή πίεση εξόδου. Η πτώση πίεσης κατά μήκος του σωλήνα είναι γενικά μικρή και δεν προσμετράται λόγω της υψηλής διαπερατότητας της άμμου. Το απορρέον ρευστό εκτονώνεται ισοθερμοκρασιακά σε κανονικές συνθήκες και μετρούνται το ποσοστό της ανάκτησης, η πυκνότητα και η σύσταση των παραγόμενων ρευστών. Η εμφάνιση του αερίου στην έξοδο του σωλήνα (breakthrough) ανιχνεύεται από τη συνεχή παρακολούθηση της σύστασης του παραγόμενου αερίου ή/και το λόγο του παραγόμενου αερίου προς το παραγόμενο πετρέλαιο (R_p).

Τα τελευταία χρόνια έχει προστεθεί γυαλί στην διάταξη (φαίνεται ως sight glass στην **εικόνα 3.1**), για οπτική παρατήρηση της πορείας της αναμιξιμότητας. Έχει παρατηρηθεί ότι η επίτευξη της αναμιξιμότητας έχει ως αποτέλεσμα την σταδιακή αλλαγή του χρώματος του ρέοντος ρευστού, ενώ στην αντίθετη περίπτωση είναι χαρακτηριστική η παρουσία των δύο φάσεων.

Το πείραμα ροής σε slim tube είναι ένα καλά ελεγχόμενο πείραμα, που δίνει πολύτιμα αποτελέσματα για τη μελέτη της συμπεριφοράς των φάσεων και την εκτίμηση της αναμιξιμότητας υπό τις απλουστευμένες συνθήκες του πειράματος. Θα πρέπει, ωστόσο, να αναφερθεί ότι η πραγματική εκτόπιση σε ένα ταμιευτήρα επηρεάζεται από

3. Πειραματικές μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

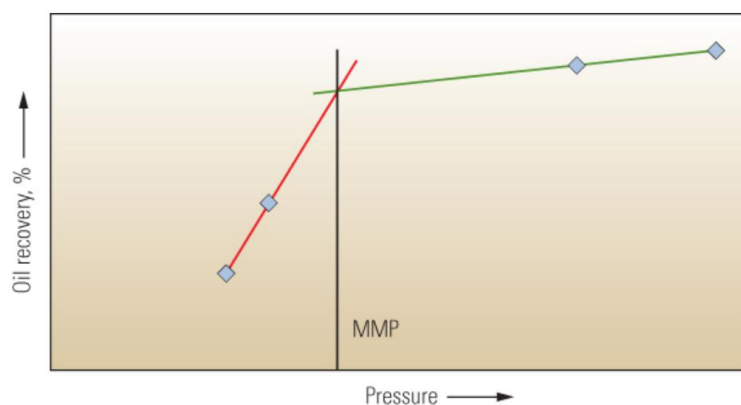
πολλαπλούς και πολύ πιο σύνθετους μηχανισμούς, όπως το viscous fingering, το διαχωρισμό λόγω βαρύτητας και τη διασπορά καθώς η ετερογένεια του ταμιευτήρα και το γεγονός πως πρόκειται για τρισδιάστατο σύστημα διαφοροποιεί τη ροή και επηρεάζει την ανάκτηση. Κατά συνέπεια το πείραμα slim tube μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για την εκτίμηση των συνθηκών αναμιξιμότητας, δηλαδή της επιρροής της πίεσης και του εμπλουτισμού του αερίου, ενώ η πλήρης μελέτη του φαινομένου εισπίεσης αερίου για την επίτευξη αναμιξιμότητας σε επίπεδο πραγματικού ταμιευτήρα μελετάται με προσομοιωτές σύστασης.

Όταν η αναμιξιμότητα επιτυγχάνεται με vaporizing gas drive, οι παράγοντες ροής δεν αναμένεται θεωρητικά να επηρεάζουν την αναμιξιμότητα. Όταν η αναμιξιμότητα επιτυγχάνεται στην ζώνη μετάβασης, με combined vaporizing/condensing gas drive, η κρίσιμη κατάσταση αναμένεται να επηρεαστεί από παράγοντες ροής και διασποράς. Η χρήση πυρήνα από τον ταμιευτήρα, θεωρείται ότι λαμβάνει υπόψη αυτούς τους παράγοντες. Μπορεί να εφαρμοστεί ο πυρήνας μετά τον σωλήνα, ώστε να ο σωλήνας να παρέχει αρκετή μήκος για να έρθουν σε επαφή τα ρευστά και να τα εισάγει στον πυρήνα.

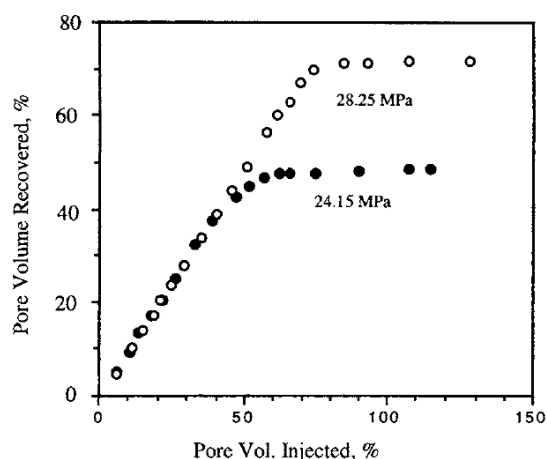
Τα αποτελέσματα του slim tube ερμηνεύονται με την αναπαράσταση της αθροιστικής ανάκτησης του πετρελαίου σε σχέση με τον όγκο τού εισπιεζόμενου αερίου ανηγμένο ως προς τον όγκο του πορώδους της άμμου. Ο καθορισμός της MMP γίνεται μετά από την διεξαγωγή πολλών πειραμάτων slim tube σε διαφορετικές πιέσεις. Δύο τελικές ανακτήσεις χρησιμοποιούνται συνήθως, αυτή στο breakthrough του αερίου και αυτή στην εισπίεση αερίου όγκου ίσου με το 1,2 του όγκου των πόρων (pore volume, PV).

Αντίθετα, η καμπύλη ανάκτησης αρχίζει να οριζοντιώνεται απότομα ή σταδιακά, καθώς η εκτόπιση γίνεται αναμιξιμη, όπως φαίνεται στο **διαγράμματα 3.1 και 3.2**. Η χαμηλή ανάκτηση, στο **διάγραμμα 3.2**, στα 24,15 MPa είναι ένδειξη της μη επίτευξης αναμιξιμότητας. Στην πίεση 28,25 MPa το breakthrough του αερίου συμβαίνει αρκετά αργά. Σε αυτή την πίεση η ανάκτηση στο σημείο breakthrough αλλά και η κορυφαία ανάκτηση, έχουν αυξηθεί εμφανώς και υποδηλώνουν την πορεία προς επίτευξη της αναμιξιμότητας.

3. Πειραματικές μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας



Διάγραμμα 3.1: Πείραμα slim tube. Η κόκκινη γραμμή είναι η απεικόνιση των σημείων πριν την MMP, ενώ η πράσινη γραμμή δείχνει τα σημεία μετά την MMP. Η τομή τους δίνει την MMP (Schlumberger)

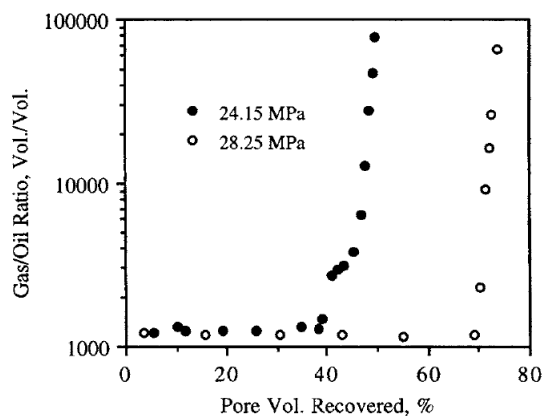


Διάγραμμα 3.2: Από πείραμα slim tube, σταδιακή οριζοντίωση της ανάκτησης με αύξηση της πίεσης (Danesh, 1998)

Η επιλογή του σημείου έναρξης της αναμιξιμότητας που ορίζει την MMP είναι σχετικά αυθαίρετη. Μερικοί μελετητές χρησιμοποιούν συντελεστές για να το ορίσουν την MMP, όπως 90% έως 95% ποσοστό ανάκτησης σε όγκο εισπίεσης 1,2 PV. Για συστήματα CO₂/πετρελαίου, οι Holm και Josendal ορίζουν την MMP στο 80% ποσοστό ανάκτησης στο σημείο breakthrough και 94% ανάκτηση σε όγκο εισπίεσης 1,1 έως 1,3 PV (ή $R_p=40000$ scf/stb). Η ανάκτηση του πετρελαίου εξαρτάται από το σχεδιασμό του σωλήνα του πειράματος και από τις συνθήκες διεξαγωγής του. Για τους λόγους αυτούς δεν είναι εφικτή η ολική, 100%, ανάκτηση του πετρελαίου. Ο πιο αποδεκτός ορισμός της MMP σχηματικά φαίνεται στο **διάγραμμα 3.1** ότι ενώ ο ρυθμός αύξησης της ανάκτησης πετρελαίου μετά το σημείο breakthrough γίνεται πολύ

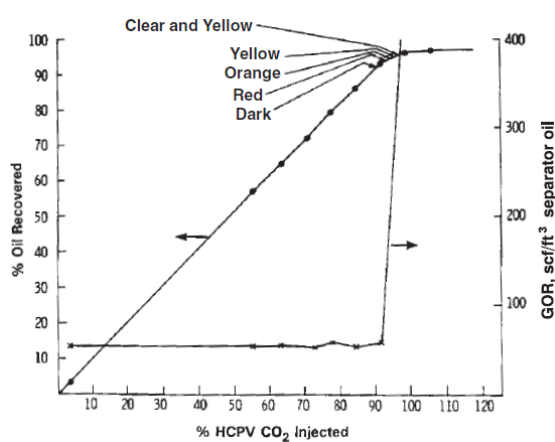
3. Πειραματικές μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

μικρός, παράλληλα αυξάνεται απότομα ο λόγος παραγόμενου αέριου προς παραγόμενο πετρέλαιο (R_p), όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 3.3**.



Διάγραμμα 3.3: Λόγος παραγόμενου αέριου προς παραγόμενο πετρέλαιο σε δυο πιέσεις (Daneš, 1998)

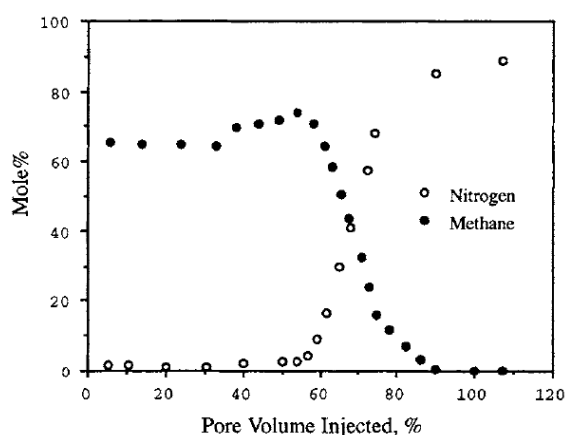
Η αλλαγή του χρώματος για την επίτευξη παραγωγής μονοφασικού υγρού, από το πείραμα slim tube (όπως φαίνεται μέσα από το sight glass) χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της MMP. Στο **διάγραμμα 3.4** φαίνονται οι αλλαγές στο χρώμα, από σκουρόχρωμο, σε κόκκινο, σε πορτοκαλί, σε κίτρινο, σε άχρωμο, με εισπίεση CO_2 , όπως αναφέρουν οι Yellig και Metcalfe.



Διάγραμμα 3.4: Πείραμα ανάκτησης σε slim tube με εισπιεζόμενο CO_2 και χρωματική αλλαγή (Whitson & Brule, 2000)

3. Πειραματικές μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Η διαφοροποίηση στη σύσταση του παραγόμενου αζώτου σε μη αναμιξιμη κατάσταση παρουσιάζεται στο **διάγραμμα 3.5**. Στο breakthrough του αερίου, η συγκέντρωση του μεθανίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του αρχικού πετρελαίου. Αυτό συμβαίνει γιατί η υψηλή πτητικότητα του μεθανίου, έχει ως αποτέλεσμα την εξάτμισή του καθώς έρχεται σε επαφή με το άζωτο. Η απουσία του μεθανίου στα παραγόμενα αέρια και ένα ήπιο προφίλ στα ενδιάμεσα κλάσματα, έχουν προταθεί ως μετρήσεις για την επίτευξη της αναμιξιμότητας.



Διάγραμμα 3.5: Συγκέντρωση μεθανίου και αζώτου στο παραγόμενο αέριο, σε μη αναμιξιμη κατάσταση (Danesh, 1998)

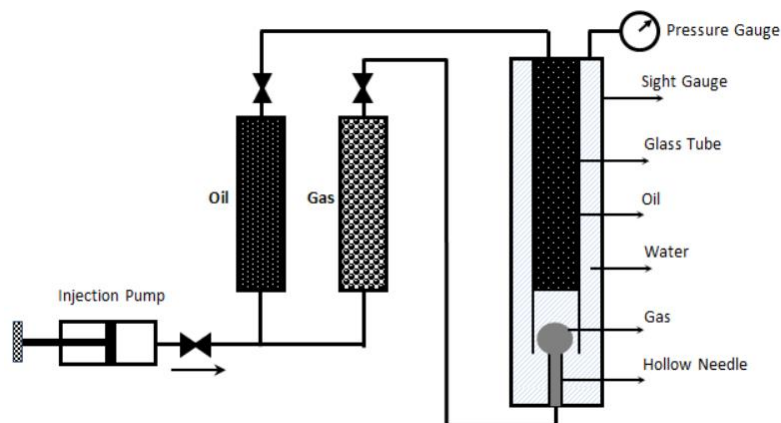
Είναι γενικά αποδεκτό ότι το πείραμα slim tube εκτιμά καλύτερα τις MMP με πολλαπλές επαφές. Όμως τα αποτελέσματα αναμιξιμότητας που δίνει επηρεάζονται κυρίως από την συμπεριφορά των φάσεων των ρευστών που μελετώνται, ενώ οι συνθήκες σε πραγματικές θερμοδυναμικές συνθήκες ταμιευτήρα δεν είναι παρόμοιες. Τα πειράματα με slim tube είναι εύκολα και γρήγορα στη διεξαγωγή τους, αφού είναι εύκολα αυτοματοποιημένη διαδικασία και η πειραματική διάταξη δεν είναι κοστοβόρα. Η μέθοδος rising bubble έχει προταθεί για την εκτίμηση της MMP, αλλά δεν είναι καθολικά αποδεκτή ειδικά σε συνδυασμένες διεργασίες vaporizing/condensing gas drive, όπως παραθέτουν οι Zhou και Orr.

3.2 Πείραμα αναδυσόμενης φυσαλίδας (rising bubble experiment)

Η παρατήρηση της συμπεριφοράς μιας φυσαλίδας αερίου καθώς ανέρχεται μέσα από πετρέλαιο σε θερμοκρασία και πίεση ταμιευτήρα, έχει προταθεί ως μια γρήγορη μέθοδος εκτίμησης της MMP. Η πειραματική διάταξη του rising bubble (rising bubble

3. Πειραματικές μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

apparatus, RBA), αναπτύχθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1980 και η σχηματική απεικόνιση φαίνεται στην **εικόνα 3.2**



Εικόνα 3.2: Απεικόνιση του εξοπλισμού του rising bubble (Perm Inc.)

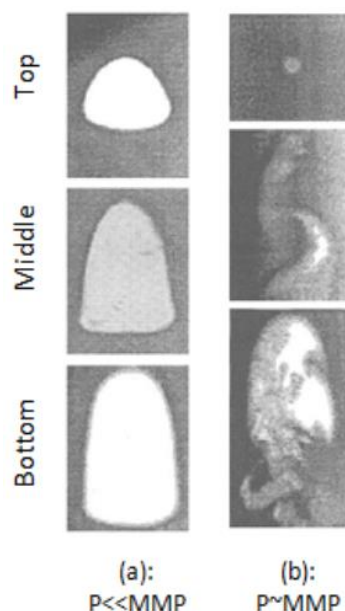
Αποτελείται από επίπεδο γυάλινο σωλήνα, εμβαπτισμένο σε αποσταγμένο νερό το οποίο περικλείεται σε διαφανή κύλινδρο, στην επιθυμητή θερμοκρασία και πίεση. Ο σωλήνας είναι επίπεδος και γίνεται χρήση οπίσθιου φωτισμού για να είναι ορατές οι φυσαλίδες και να διακρίνονται κατά την παρατήρηση τους μέσα από το αδιάφανο πετρέλαιο. Η φυσαλίδα του αερίου εγχύεται μέσω μιας λεπτής βελόνας στο κάτω μέρος του μετρητή. Κατά την άνοδο στο νερό, μέσω της διεπιφάνειας νερού πετρελαίου και τέλος στο πετρέλαιο, παρατηρείται και φωτογραφίζεται το σχήμα και η κίνηση της φυσαλίδας. Μετά την άφιξη της φυσαλίδας στο άνω μέρος του οργάνου, απομακρύνεται το πετρέλαιο και αντικαθίσταται με φρέσκο και το πείραμα επαναλαμβάνεται σε διαφορετική πίεση ή διαφορετική σύσταση εισπνεζόμενου αερίου.

Θεωρείται ότι η μεταφορά μάζας που συμβαίνει κατά το πείραμα rising bubble είναι παρόμοια με αυτή που συμβαίνει στο πείραμα slim tube. Κατά την άνοδο της φυσαλίδας, σε κάθε νέο ύψος το αέριο έρχεται σε επαφή με φρέσκο πετρέλαιο και εμπλουτίζεται με μέσου μοριακού βάρους κλάσματα, όπως συμβαίνει στο vaporizing gas drive.

Στην **εικόνα 3.3** φαίνονται φυσαλίδες κατά το vaporizing gas drive. Σε πιέσεις πολύ χαμηλότερες της MMP, η φυσαλίδα κρατάει το σχεδόν σφαιρικό της σχήμα, αλλά το μέγεθος μειώνεται, καθώς το αέριο διαλύεται μερικώς στο πετρέλαιο, **εικόνα 3.3(a)**.

3. Πειραματικές μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Σε πίεση ίση ή λίγο πάνω της MMP, η φυσαλίδα αναπτύσσει κυματοειδές τελείωμα και η διεπιφάνεια αερίου πετρελαίου χάνεται στο κάτω μέρος της φυσαλίδας, **εικόνα 3.3(b)**. Σε πιέσεις πολύ παραπάνω από την MMP, η φυσαλίδα διαλύεται πολύ γρήγορα στο πετρέλαιο και χάνεται.

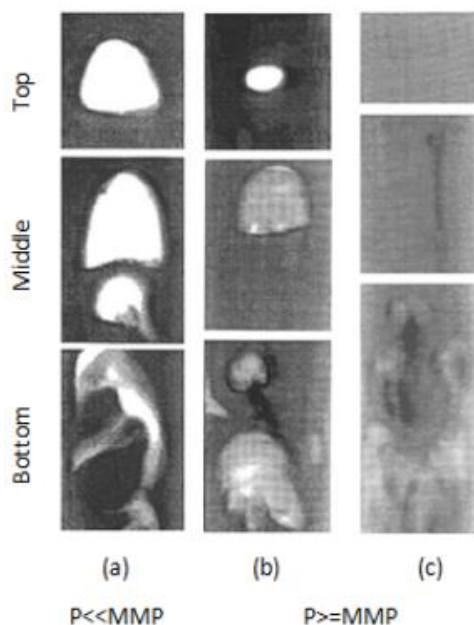


Εικόνα 3.3: Συμπεριφορά φυσαλίδας σε vaporizing gas drive (Perm Inc.)

Όταν χρησιμοποιείται εμπλουτισμένο αέριο στο πείραμα, τότε προσομοιάζεται το φαινόμενο του condensing gas drive και οι φυσαλίδες έχουν διαφορετική πορεία στο σχήμα τους, όπως φαίνεται στην **εικόνα 3.4**. Πέντε έως δέκα φυσαλίδες απελευθερώνονται σταδιακά σε κάθε μετρούμενη πίεση. Κάτω από την MMP, η εξέλιξη του σχήματος της φυσαλίδας είναι παρόμοια για κάθε μια φυσαλίδα. Συγκεκριμένα το σχήμα υποδεικνύει χαμηλή διεπιφανειακή τάση όταν η φυσαλίδα έρχεται για πρώτη φορά σε επαφή με το πετρέλαιο, όμως καθώς ανέρχεται, το σχήμα υποδεικνύει υψηλή διεπιφανειακή τάση, **εικόνα 3.4(a)**. Σε πίεση ίση ή μεγαλύτερη της MMP, η εξέλιξη του σχήματος της φυσαλίδας αλλάζει για κάθε μια φυσαλίδα που εισπνέζεται. Η πρώτη φυσαλίδα εξελίσσεται όπως ακριβώς περιγράφηκε παραπάνω, όπως για πίεση μικρότερη της MMP. Αλλά με κάθε προσθήκη επόμενης φυσαλίδας, το μέγεθος της μικραίνει. Μετά τη προσθήκη τεσσάρων ή περισσότερων φυσαλίδων, το μοτίβο φαίνεται στην **εικόνα 3.4(b)**. Τέλος, μετά τη προσθήκη αρκετών φυσαλίδων,

3. Πειραματικές μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

η επόμενη φυσαλίδα εξαφανίζεται, καθώς επιτυγχάνεται η αναμιξιμότητα, **εικόνα 3.4(c)**.



Εικόνα 3.4: Συμπεριφορά φυσαλίδας σε condensing gas drive (Perm Inc.)

Συμπεράσματα για τα πειράματα slim tube και rising bubble

1. Η εκτιμώμενη MMP από το πείραμα slim tube, φαίνεται να είναι πολύ εξαρτημένη από τα κριτήρια που θα χρησιμοποιηθούν για την ερμηνεία της απόδοσης της μεθόδου. Για παράδειγμα, στις αρχικές βιβλιογραφικές αναφορές για τον προσδιορισμό της MMP, ήταν η πίεση στην οποία η τελική ανάκτηση πετρελαίου θα έφτανε το 100%. Στην μετέπειτα βιβλιογραφία, η MMP οριζόταν το σημείο που η γραφική παράσταση, όπως για παράδειγμα στο **διάγραμμα 3.2**, αλλάζει η κλίση. Αλλά αν αυτή η αλλαγή δεν είναι απότομη, τότε η MMP οριζόταν σε σημείο που η σταδιακή αύξηση του πετρελαίου για σταδιακή αύξηση της πίεσης ήταν απλά ένα συγκεκριμένο ποσοστό. Μερικοί μελετητές ορίζουν το ποσοστό αυτό ίσο με 90 ή 95% της ανάκτησης.
2. Η εκτιμώμενη MMP από τα πειράματα slim tube και rising bubble δείχνουν να είναι σε σχετική συμφωνία, όταν η MMP από το slim tube πείραμα ορίζεται από την αλλαγή της κατεύθυνσης της καμπύλης ανάκτησης/πίεσης (breakover point) ή

3. Πειραματικές μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

από το σημείο που η ανάκτηση του πετρελαίου αυξάνεται λιγότερο από 1% για κάθε αύξηση 100psi της πίεσης.

3. Η πτώση πίεσης κατά μήκος του slim tube περιπλέκει την ερμηνεία της MMP. Επειδή το τελικό αποτέλεσμα του πειράματος είναι η ανάκτηση του πετρελαίου σε μια δεδομένη πίεση, η πτώση πίεσης προσδίδει αβεβαιότητα στην πίεση στην οποία μετρήθηκε η ανάκτηση.
4. Το πείραμα rising bubble είναι αισθητά γρηγορότερο για την εκτίμηση της MMP για vaporizing και condensing συστήματα, από το πείραμα slim tube. Οι Elsharkawy et al αναφέρουν ότι το rising bubble πείραμα χρειάζεται 1-2 ώρες για την εκτίμηση της MMP ενός ρευστού, ενώ το slim tube πείραμα 1-2 εβδομάδες για την εκτίμηση της MMP ενός ρευστού.
5. Η δημιουργία ιζήματος από ασφαλτένια μπορεί να φράξει το σωλήνα στο slim tube, ενώ για το πείραμα rising bubble δεν αποτελεί σοβαρό ζήτημα.
6. Όπως αναφέρουν οι Elsharkawy et al (1992), το κόστος για την κατασκευή της πειραματικής διάταξης και των συσκευών παρακολούθησης της φυσαλίδας του rising bubble πειράματος ήταν περίπου \$15.000, ενώ το slim tube τούς κόστισε \$40.000.

3.3 Πειράματα επαφής (PVT)

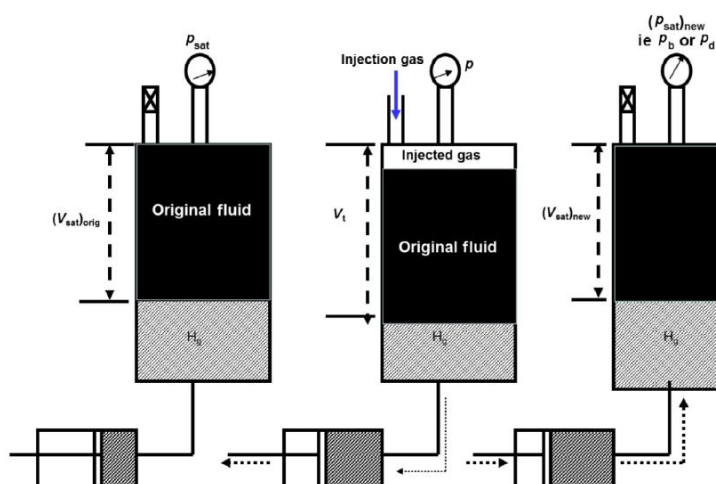
Παρόλο που η πειραματική διαδικασία slim tube προτιμάται για τον προσδιορισμό της MMP, δεν παρέχει όλα τα ογκομετρικά στοιχεία και τις συστάσεις για τη διαδικασία βαθμονόμησης των μοντέλων καταστατικών εξισώσεων που περιγράφουν την θερμοδυναμική συμπεριφορά των φάσεων και η οποία διαδικασία βαθμονόμησης θα περιγραφεί αναλυτικά στο κεφάλαιο 4. Για το λόγο αυτό διεξάγονται συμπληρωματικά πειράματα, όπου η εισπίεση αερίου γίνεται με τη χρήση PVT κελιών, γνωστά ως πολλαπλών επαφών πειράματα σε PVT κελιά. Επίσης τα πειράματα PVT παρέχουν τα μοναδικά μέσα για την συλλογή δεδομένων σχετικά με τα ιξώδη, τις πυκνότητες και τις συστάσεις. Τα πειράματα αυτά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για τη ρύθμιση των καταστατικών εξισώσεων (EOS) ή οποιουδήποτε PVT μοντέλου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση του ταμιευτήρα.

3.3.1 Πείραμα διόγκωσης του πετρελαίου (swelling experiment)

Το πιο σύνηθες πείραμα είναι το πείραμα swelling, ή μοναδικής επαφής εισπίεση αερίου (single contact gas injection), που φαίνεται στην **εικόνα 3.5**. Οι Whitson και Brule και άλλοι ερευνητές, το αναφέρουν και ως πείραμα πολλαπλών επαφών. Γνωστή

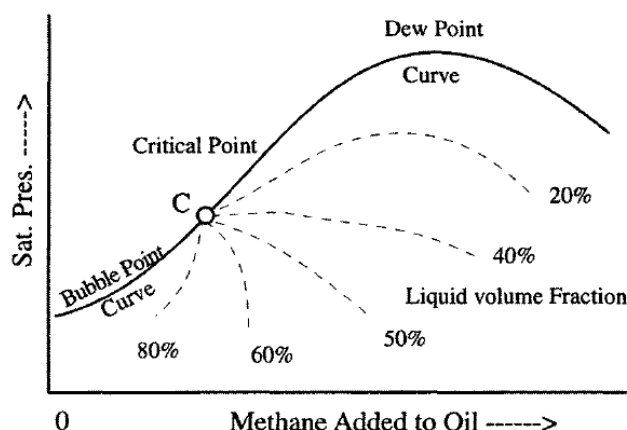
3. Πειραματικές μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

ποσότητα πετρελαίου προστίθεται στο κελί σε σταθερή θερμοκρασία ταμιευτήρα και εισπνέζεται σταδιακά αέριο το οποίο διαλύεται στο πετρέλαιο έως ότου η πίεση γίνει ίση με την πίεση φυσαλίδας και το προκύπτον ρευστό γίνει κορεσμένο σε αέριο. Μετά από κάθε προσθήκη αερίου, μετράται η πίεση κορεσμού και ο όγκος του μίγματος. Επίσης, μπορεί να διεξαχθεί σε κάθε στάδιο ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση στην ατμοσφαιρική πίεση (ή οποιαδήποτε πίεση επιθυμεί ο ερευνητής) (flash expansion) για την παραγωγή περισσότερων πληροφοριών. Το **διάγραμμα 3.6** δείχνει τη μεταβολή της πίεσης κορεσμού του μίγματος κατά την προσθήκη μεθανίου σε ελαφρύ πετρέλαιο. Καθώς η σύσταση του μίγματος γίνεται διαρκώς ελαφρύτερη με την προσθήκη αερίου, η πίεση των σημείων φυσαλίδας αυξάνεται φτάνοντας στο κρίσιμο σημείο, ενώ σε ακόμη υψηλότερες πιέσεις το μίγμα συμπεριφέρεται σαν αέριο, με την σταδιακή αύξηση του ποσοστού τού μεθανίου.



Εικόνα 3.5: Σχηματική απεικόνιση του πειράματος swelling (P_{sat} : saturation pressure,) (Ahmed, 2016)

3. Πειραματικές μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας



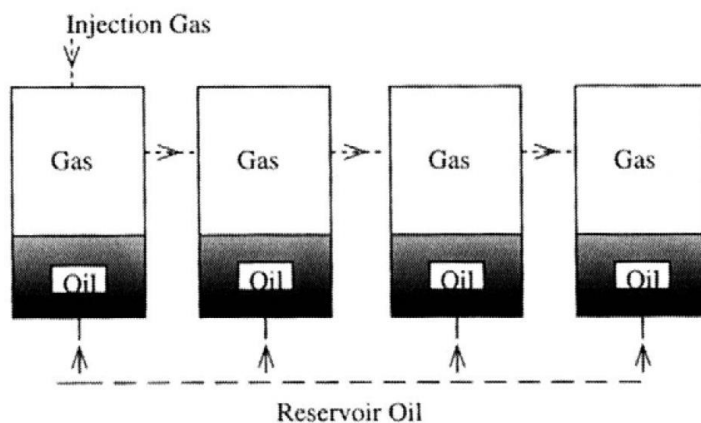
Διάγραμμα 3.6: Μεταβλητότητα της πίεσης κορεσμού με προσθήκη μεθανίου σε ελαφρύ πετρέλαιο (Danesh, 1998)

Παρόλο που το πείραμα μοναδικής επαφής δεν προσομοιάζει τη συνεχή επαφή μεταξύ των φάσεων, όπως συμβαίνει πραγματικά, παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για την ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης που διέπει τα υπό ανάμιξη ρευστά.

3.3.2 Forward multiple contact experiment

Το forward multiple contact test, προσομοιάζει τις συνθήκες εισπίεσης αερίου που επικρατούν σε μια πραγματική διαδικασία εισπίεσης στο μέτωπο, όπου το πετρέλαιο και το αέριο έρχονται σε επαφή σε θερμοκρασία και πίεση ταμιευτήρα. Το αέριο σε κάθε ισορροπία, αφού εμπλουτιστεί σε μεσαία συστατικά, χρησιμοποιείται σε επόμενη επαφή με πετρέλαιο του ταμιευτήρα, ακολουθώντας τη διαδικασία του vaporizing gas drive, όπως φαίνεται στην **εικόνα 3.6**. Σε κάθε επαφή μετράται ο όγκος, η πυκνότητα και η σύσταση των δύο φάσεων. Η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι το εισπιεζόμενο αέριο γίνει αναμίξιμο με το πετρέλαιο, είτε μέχρι να επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία και να μην υπάρχει κάποια μεταβολή μετά από αυτό το σημείο, δηλαδή το εμπλουτισμένο αέριο να βρίσκεται πάνω στη limiting tie line $X'2Y'2$, όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 2.6**.

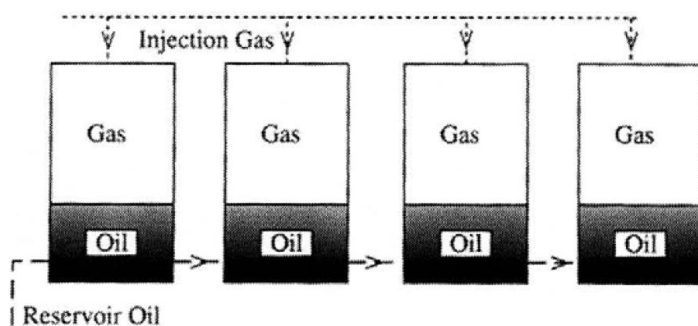
3. Πειραματικές μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας



Εικόνα 3.6: Σχηματική απεικόνιση forward multiple contact experiment (Danesh, 1998)

3.3.3 Backward multiple contact experiment

Το backward multiple contact test, προσομοιάζει τις συνθήκες που επικρατούν σε μια πραγματική διαδικασία εισπίεση αερίου στο σημείο της εισπίεσης, όπου το πετρέλαιο και το αέριο έρχονται σε επαφή σε θερμοκρασία και πίεση ταμιευτήρα. Το εμπλουτισμένο σε μεσαία συστατικά πετρέλαιο σε κάθε ισορροπία χρησιμοποιείται σε επόμενη επαφή με φρέσκο αέριο (που έχει την αρχική σύσταση), ακολουθώντας τη διαδικασία του *condensing gas drive*, όπως φαίνεται στην **εικόνα 3.7**. Η διαδικασία συνεχίζεται είτε μέχρι το εισπνεζόμενο αέριο γίνει αναμίξιμο με το πετρέλαιο, είτε μέχρι να επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία και να μην υπάρχει κάποια μεταβολή μετά από αυτό το σημείο, δηλαδή το εμπλουτισμένο πετρέλαιο να βρίσκεται πάνω στη *limiting tie line*.

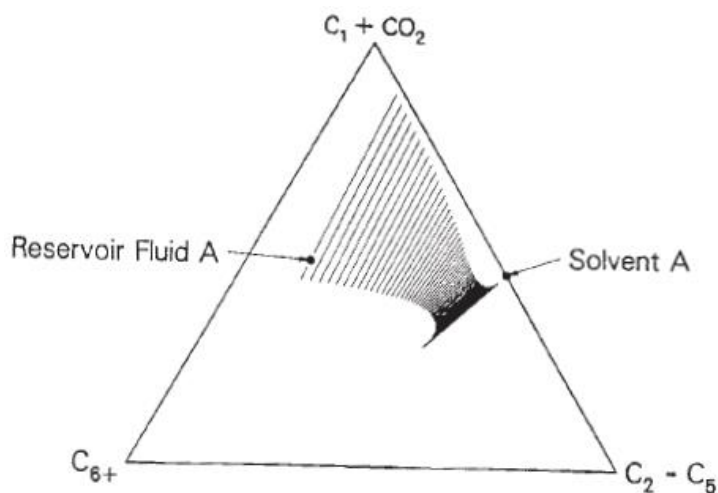


Εικόνα 3.7: Σχηματική απεικόνιση του backward multiple contact experiment (Danesh, 1998)

Ο Benham et al, ισχυρίζεται ότι το backward multiple contact test μπορεί να πετύχει αναμιξιμότητα. Σε αντίθεση, ο Zick ισχυρίζεται ότι δεν μπορεί αν επιτευχθεί με αυτή

3. Πειραματικές μέθοδοι πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

τη διαδικασία, ακόμα και για πιέσεις πολύ μεγαλύτερες από την MMP, όπως εκτιμάται από τα πειράματα slim tube, όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 2.10** και **διάγραμμα 3.7** όπου οι καμπύλες των σημείων φυσαλίδας και σημείων δρόσου αρχικά συγκλίνουν και στη συνέχεια αποκλίνουν.



Διάγραμμα 3.7: Οι καμπύλες των σημείων φυσαλίδας και δρόσου απομακρύνονται σε backward multiple contact experiment, παρόλο που οι πιέσεις είναι μεγαλύτερες κατά 900psi από την MMP σύμφωνα με πείραμα slim tube (Whitson & Brule, 2000)

Κεφάλαιο 4: Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Οι καταστατικές εξισώσεις (equations of state-EOS) συσχετίζουν την πίεση, όγκο και θερμοκρασία (pressure, volume, temperature-PVT) του ρευστού σε κάθε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η σωστή περιγραφή μιας καταστατικής εξίσωσης είναι σημαντική καθώς αυτή χρησιμοποιείται ώστε να προσδιοριστεί η ογκομετρική συμπεριφορά και συμπεριφορά φάσεων των πετρελαϊκών ρευστών τόσο εντός του ταμιευτήρα όσο και στις εγκαταστάσεις διαχωρισμού.

Η καταστατική εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να δημιουργήσει μοντέλα συμπεριφοράς όλων των φάσεων και κατά συνέπεια μπορεί να προσομοιώσει υπολογιστικά κάθε πειραματική διαδικασία. Επομένως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση των πειραματικών διαδικασιών διόγκωσης και ελέγχου αναμιξιμότητας με εμπρόσθιες ή οπίσθιες επαφές με σαφώς πιο εύκολο, ταχύ και λιγότερο δαπανηρό τρόπο. Σημαντικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης προσέγγισης είναι ότι, σε αντίθεση με τις περισσότερες συσχετίσεις, εξασφαλίζεται αριθμητική συνέπεια όταν εφαρμόζονται υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων. Η ανάπτυξη των καταστατικών εξισώσεων και ιδίως των κυβικών που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα στον χώρο της μηχανικής πετρελαίου αποτελεί το αντικείμενο του παρόντος κεφαλαίου.

4.1 Καταστατική εξίσωση ιδανικού και πραγματικού αερίου

Το πιο απλό και γνωστό παράδειγμα καταστατικής εξίσωσης είναι αυτή των ιδανικών αερίων, όπως φαίνεται στη **σχέση 4.1**.

$$P = \frac{RT}{V_m} \quad (4.1)$$

όπου V_m ο όγκος ενός γραμμομορίου αερίου, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, P η πίεση και T η θερμοκρασία.

Η σχέση αυτή χρησιμοποιείται για να περιγράψει την ογκομετρική συμπεριφορά αέριων σε πιέσεις κοντά στην ατμοσφαιρική.

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Κατά την ανάπτυξη της καταστατικής εξίσωσης ιδανικών αερίων έγιναν οι εξής παραδοχές:

1. ο όγκος των γραμμομορίων αερίου είναι αμελητέος σε σύγκριση με τον ολικό όγκο και την απόσταση μεταξύ των γραμμομορίων
2. δεν υπάρχουν ελκτικές ή απωστικές διαμοριακές δυνάμεις

Οι περιορισμοί εφαρμογής των **σχέσεων 4.1** και **4.2** οδήγησαν σε πολλές προσπάθειες από την επιστημονική κοινότητα ώστε να μετατρέψουν την καταστατική εξίσωση σε μια σχέση κατάλληλη για την περιγραφή της συμπεριφοράς πραγματικών ρευστών, σε μεγάλα εύρη πιέσεων και θερμοκρασιών.

Για τη χρήση της **σχέσης 4.1** σε αέρια και υγρά, όπως οι υδρογονάνθρακες, σε πιέσεις και θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τις ατμοσφαιρικές, χρειάζεται να εισαχθεί ο συντελεστής απόκλισης ή συντελεστής συμπιεστότητας, Z (Z -factor ή deviation factor), όπως φαίνεται στη **σχέση 4.2**, ο οποίος εκφράζει το βαθμό απόκλισης από την ιδανική κατάσταση.

$$P = Z \frac{RT}{V_m} \quad (4.2)$$

όπου $Z=f(z_i, P, T)$ και $Z=1$ σε αέρια σε sc.

Σημειώνεται ότι και η καταστατική εξίσωση χαρακτηρίζεται ως πραγματικού αερίου μπορεί να περιγράψει με ακρίβεια υγρά ή ακόμα και στερεά για κατάλληλες τιμές του συντελεστή απόκλισης. Για αέριους υδρογονάνθρακες ο συντελεστής συμπιεστότητας μπορεί να εκτιμηθεί εύκολα από το διάγραμμα Katz-Standing γνωρίζοντας τα ψευδοκρίσιμα μεγέθη θερμοκρασίας και πίεσης. Στις περιπτώσεις των μιγμάτων αερίων και υγρών ή μόνο υγρών υδρογονανθράκων, γίνεται η χρήση καταστατικών εξισώσεων, όπως οι κυβικές, οι οποίες παρουσιάζονται αμέσως μετά.

4.2 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις

Στην πράξη όλα τα προβλήματα που ενδιαφέρουν το θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας ανάγονται είτε στον υπολογισμό της πυκνότητας ενός μονοφασικού ρευστού είτε στην εκτόνωση (flash calculation) μιας συγκεκριμένης ποσότητας ρευστού με συγκεκριμένη σύσταση σε γνωστή πίεση και θερμοκρασία.

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Πράγματι, στην απλή περίπτωση ενός μονοφασικού ρευστού, με δεδομένα τη σύσταση, την πίεση και τη θερμοκρασία, εκτιμάται ο γραμμομοριακός όγκος ρευστού μέσω μίας καταστατικής εξίσωσης. Αν το ρευστό βρίσκεται σε διφασική ισορροπία, τότε η καταστατική εξίσωση εφαρμόζεται δύο φορές, μια για τον προσδιορισμό του γραμμομοριακού όγκου κάθε φάσης, με δεδομένες τις συστάσεις των εκάστοτε φάσεων, της πίεσης και της θερμοκρασίας. Οι συστάσεις των επιμέρους φάσεων σε ισορροπία καθώς και το μεταξύ τους μοριακό κλάσμα επίσης μπορούν να προσδιοριστούν ως συνάρτηση του γραμμομοριακού όγκου κάθε φάσης κι επομένως προσδιορίζονται με χρήση της καταστατικής εξίσωσης.

Οι παραπάνω δύο θεμελιώδεις υπολογιστικές διαδικασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσομοίωση των περισσότερων πειραματικών διαδικασιών και τον προσδιορισμό ιδιοτήτων ενδιαφέροντος των υπό μελέτη ρευστών. Για παράδειγμα, μέσω των εκτιμήσεων του γραμμομοριακού όγκου με χρήση καταστατικής εξίσωσης μπορούν να εκτιμηθούν οι ογκομετρικοί συντελεστές ενός μίγματος υδρογονανθράκων. Πράγματι, εάν με χρήση κυβικών καταστατικών εξισώσεων προσδιοριστούν αφενός ο γραμμομοριακός όγκος της υγρής φάσης σε συνθήκες ταμειυτήρα $V_{m,o}^{rc}$ και αφετέρου τα αποτελέσματα της εκτόνωσης του ρευστού σε κανονικές συνθήκες δηλαδή το γραμμομοριακό ποσοστό β της αέριας φάσης, το γραμμομοριακό ποσοστό $1-\beta$ της υγρής φάσης, ο γραμμομοριακός όγκος της αέριας φάσης σε sc $V_{m,g}^{sc}$ και ο γραμμομοριακός όγκος της υγρής φάσης σε sc $V_{m,l}^{sc}$, τότε μπορούν να προσδιοριστούν οι συνήθεις ογκομετρικοί συντελεστές:

- ο λόγος διαλυμένου αερίου προς το πετρέλαιο: $R_s = \frac{\beta V_{m,g}^{sc}}{(1-\beta) V_{m,l}^{sc}}$
- ο συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου: $B_o = \frac{V_{m,o}^{rc}}{(1-\beta) V_{m,l}^{sc}}$

Για την περίπτωση εκτίμησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (MMP), για κάθε αναλογία ανάμιξης της υγρής φάσης με σύσταση x_i (πετρέλαιο) και της αέριας φάσης y_i (εισπνεζόμενο αέριο) εκτελείται υπολογισμός εκτόνωσης με χρήση της καταστατικής εξίσωσης. Αν το μοριακό κλάσμα β της εκτόνωσης προκύπτει εκτός διαστήματος $[0,1]$ σε όλες τις πιθανές αναλογίες ανάμιξης του υγρού με το αέριο, τότε υπάρχει first contact miscibility.

Σε αντίθετη περίπτωση, στην πρώτη αναλογία ανάμιξης όπου το προκύπτον μίγμα διαχωρίζεται σε νέο υγρό και αέριο με μοριακό κλάσμα β εντός του διαστήματος $[0,1]$,

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

αναμειγνύεται η καινούρια σύσταση της υγρής φάσης (αυτής σε ισορροπία) με την αρχική σύσταση της αέριας φάσης. Αυτός ο αλγόριθμος συνεχίζεται μέχρι είτε να προκύψει σύσταση υγρής φάσης η οποία δίνει β εκτός του διαστήματος $[0,1]$ για κάθε αναλογία ανάμιξης με το αέριο, δηλαδή να έχει επιτευχθεί αναμιξιμότητας πολλαπλών επαφών, είτε να προκύπτει πάντα διφασικό μίγμα χωρίς περαιτέρω μεταβολή των συστάσεων σε ισορροπία, δηλαδή να μην υπάρχει αναμιξιμότητα των δύο φάσεων στο μίγμα στις επικρατούσες συνθήκες. Είναι σαφές ότι η παραπάνω διαδικασία προσομοιώνει το vaporizing gas drive. Ανάλογη υπολογιστική διαδικασία μπορεί να προσδιοριστεί για το condensing gas drive με χρήση των καταστατικών εξισώσεων.

Όπως θα γίνει σαφές στις επόμενες παραγράφους, μεταξύ των εκατοντάδων διαφορετικών τύπων καταστατικών εξισώσεων, οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις αποτελούν την προσπάθεια η οποία κατεξοχήν εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς μιγμάτων υδρογονανθράκων, τόσο υγρών όσο και αέριων.

4.2.1 Κυβική καταστατική εξίσωση Van der Waals (VdW EOS)

Ο Van der Waals (το 1873) προσπάθησε να εξαλείψει τις δύο προαναφερθείσες παραδοχές της εξίσωσης των ιδανικών αερίων και δημιούργησε την πρώτη κυβική καταστατική εξίσωση, επιτυγχάνοντας τη σημαντικότερη συνεισφορά στην ανάπτυξη των σύγχρονων καταστατικών εξισώσεων. Πρότεινε, μέσα από πειράματα, την συνέχεια των φάσεων αερίου και υγρού, όπου του απέφερε το βραβείο Νόμπελ. Για τους παραπάνω λόγους, παρουσιάζεται η συγκεκριμένη καταστατική εξίσωση στην εργασία, παρόλο που δεν συνίσταται η χρήση της σε πραγματικές συνθήκες, επειδή δεν είναι ακριβής αριθμητικά, αλλά μπορεί να δείξει με απλό τρόπο και ποιοτικά τη συμπεριφορά των πραγματικών ρευστών, μέσω της σχέσης της πίεσης, της θερμοκρασίας και του γραμμομοριακού όγκου.

Στην προσπάθειά του να εξαλείψει την πρώτη παραδοχή, επισήμανε ότι τα γραμμομόρια αερίου καταλαμβάνουν σημαντικό κλάσμα του όγκου σε υψηλές πιέσεις, εισάγοντας την παράμετρο 'άπωσης' b η οποία ονομάζεται σύνογκος (covolume) ή αποκλειόμενος όγκος ανά γραμμομόριο. Για την εξάλειψη της δεύτερης παραδοχής, εισήγαγε στον όρο της πίεσης τον διορθωτικό παράγοντα a/V^2 , όπου ονομάζεται ενδοπίεση. Η μαθηματική εξίσωση του Van der Waals είναι η **σχέση 4.3**.

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (4.3)$$

όπου P η πίεση του συστήματος σε psia, T η θερμοκρασία του συστήματος σε $^{\circ}R$, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, V ο όγκος, a η παράμετρος ‘έλξης’, b η παράμετρος ‘άπωσης’.

Η καταστατική εξίσωση Van der Waals εκφράζει τον όγκο του συστήματος κατάλληλα όταν:

- η πίεση είναι χαμηλή οπότε ο όγκος της αέριας φάσης είναι μεγάλος σχετικά με τον όγκο των μορίων και οι δύο όροι b και a/V^2 γίνονται αμελητέοι
- η πίεση είναι υψηλή οπότε ο όγκος της αέριας φάσης είναι πολύ μικρός και πλησιάζει το b

Η καταστατική εξίσωση Van der Waals ή οποιαδήποτε άλλη καταστατική εξίσωση μπορεί να εκφραστεί με τη γενική μορφή, όπως φαίνεται στη **σχέση 4.4**.

$$P = P_{\text{άπωσης}} - P_{\text{έλξης}} \quad (4.4)$$

όπου $P_{\text{άπωσης}}$ ο όρος της πίεσης άπωσης και απεικονίζει το όρο $\frac{RT}{V-b}$ που είναι ίδιος και για τις τέσσερις κυβικές καταστατικές εξισώσεις που παρουσιάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία, $P_{\text{έλξης}}$ ο όρος της πίεσης έλξης που στην περίπτωση της εξίσωσης Van der Waals είναι ίσος με $\frac{a}{V^2}$.

Υπό το πρίσμα της **σχέσης 4.4**, η εισαγωγή του όρου άπωσης, b , έγινε από τον Van der Waals για να διορθώσει την απόκλιση του γραμμομοριακού όγκου που υπολογιζόταν από την εξίσωση των ιδανικών αερίων και ήταν μεγαλύτερος από τον πραγματικό. Αντίστοιχα, ο όρος της πίεσης έλξης, $P_{\text{έλξης}}$, εισήχθη για να διορθώσει την μικρότερη εκτιμώμενη πίεση της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων.

Οι ισοδύναμες μαθηματικές μορφές της κυβικής εξίσωσης, λυμένες ως προς V και Z είναι οι **σχέσεις 4.5, 4.6**. Η **σχέση 4.6** δημιουργείται αν γίνει η αντικατάσταση $V=ZRT/P$ (καταστατική εξίσωση πραγματικών ρευστών) και η προκύπτουσα εξίσωση επιλυθεί ως προς Z .

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

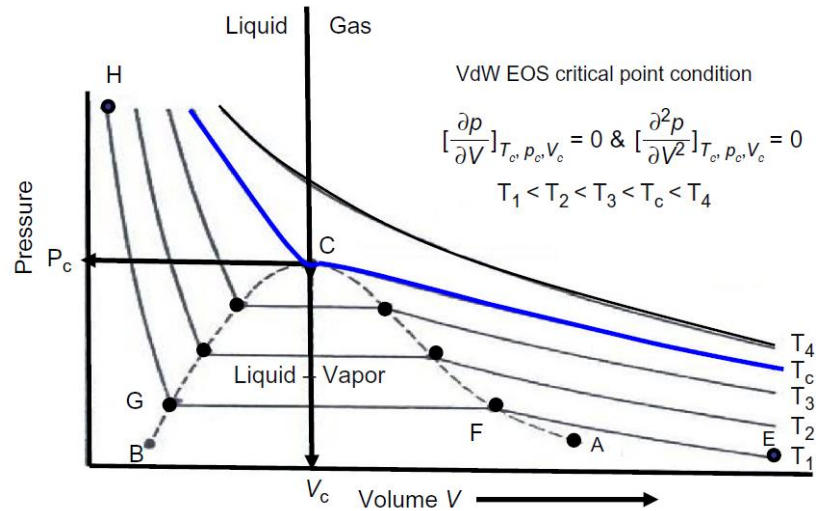
$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \left(\frac{a}{P}\right)V - \frac{ab}{P} = 0 \quad (4.5)$$

$$Z^3 - (1 + B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (4.6)$$

Για τον καθορισμό των σταθερών a και b για κάθε καθαρή ουσία, ο Van der Waals παρατήρησε πως η κρίσιμη ισόθερμη καμπύλη εμφανίζει οριζόντια εφαπτομένη και ταυτόχρονα έχει σημείο καμπής στο κρίσιμο σημείο, όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 4.1**. Συνεπώς, η πρώτη και δεύτερη παράγωγος της πίεσης ως προς τον γραμμομοριακό όγκο στις κρίσιμες συνθήκες ισούνται με μηδέν και φαίνονται στις **σχέσεις 4.7 και 4.8**.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (4.7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (4.8)$$



Διάγραμμα 4.1: Γραφική παράσταση πίεσης-όγκου της καταστατικής εξίσωσης Van der Waals σε πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες (Ahmed, 2016)

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Προκειμένου να ικανοποιηθούν αυτές οι συνθήκες, τα a και b θα πρέπει να δίνονται από τις **σχέσεις 4.9 και 4.10**.

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.9)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.10)$$

όπου $\Omega_a=0.421875$ και $\Omega_b=0,125$.

Η έκφραση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης λυμένη ως προς το Z , χρησιμοποιείται συχνά από την πετρελαϊκή κοινότητα γιατί είναι αδιαστατοποιημένη. Οι παράμετροι A και B είναι συνάρτηση των αρχικών διαστατικών παραμέτρων a και b και υπολογίζονται με τις **σχέσεις 4.11, 4.12**.

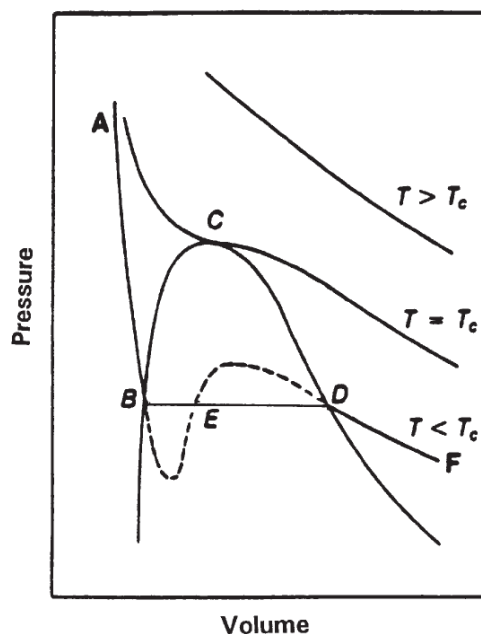
$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (4.11)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.12)$$

Η λύση της καταστατικής εξίσωσης Van der Waals στη κρίσιμη κατάσταση δίνει καθολικό-γενικό συντελεστή συμπιεστότητας $Z_c=0,375$, ανεξάρτητα από την εξεταζόμενη σύσταση, και η εξίσωση σε αυτές τις συνθήκες γράφεται σε απλή μορφή όπως φαίνεται στη **σχέση 4.13**, ενώ πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι ο συντελεστής συμπιεστότητας στην κρίσιμη κατάσταση κυμαίνεται μεταξύ 0,23 και 0,31. Το γεγονός του μεγαλύτερου συντελεστή συμπιεστότητας της Van der Waals, υποδεικνύει τον μεγαλύτερο εκτιμώμενο γραμμομοριακό όγκο και κατ' επέκταση την μικρότερη πυκνότητα.

$$P_c V_c = 0.375 R T_c \quad (4.13)$$

Το **διάγραμμα 4.2** δείχνει τη σχέση πίεσης-όγκου μιας καθαρής ουσίας. Υποθέτοντας ότι η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία, οι λύσεις της κυβικής εξίσωσης Van der Waals, **σχέση 4.5**, αλλά και κάθε κυβικής καταστατικής εξίσωσης, έχει τρεις πραγματικές ρίζες για κάθε θερμοκρασία υπό της κρίσιμης. Πιο συγκεκριμένα, όταν $T < T_c$ υπάρχουν τρεις πραγματικές ρίζες για κάθε θερμοκρασία, όταν $T > T_c$ έχει μια πραγματική ρίζα και ένα ζεύγος συζυγών μιγαδικών και όταν $T = T_c$ έχει μια τριπλή ρίζα.



Διάγραμμα 4.2: Γραφική παράσταση πίεσης-όγκου καθαρού συστατικού σε υπερκρίσιμες, κρίσιμες και υποκρίσιμες θερμοκρασίες (Whitson & Brule, 2000)

Σε ένα τυπικό διάγραμμα, **διάγραμμα 4.2**, πίεσης/όγκου όπως προκύπτει από την VdW, φαίνεται η διακεκομμένη γραμμή BED, στην οποία οι τρεις τιμές του όγκου είναι τα σημεία τομής B, E και D της διακεκομμένης με την οριζόντια ευθεία που ενώνει το σημείο φυσαλίδας B με το σημείο δρόσου D. Εξετάζοντας τη γραφική παράσταση της **σχέσης 4.5**, **διάγραμμα 4.2**, προκύπτει ότι η μεγαλύτερη θετική ρίζα είναι το σημείο D, που αντιστοιχεί στον όγκο του κορεσμένου ατμού ενώ η μικρότερη θετική ρίζα είναι το σημείο B, που αντιστοιχεί στον όγκο του κορεσμένου υγρού. Η

τρίτη ρίζα είναι το σημείο E μεταξύ των δύο προηγουμένων και δεν έχει καμία φυσική σημασία. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές των τριών ριζών συγκλίνουν, όσο η θερμοκρασία αυξάνεται και φτάνει την κρίσιμη οπότε και γίνονται μια τριπλή ρίζα. Για ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες προκύπτει μια πραγματική λύση (η ζητούμενη) και δύο συζυγείς μιγαδικές λύσεις.

Η αντίστοιχη εξίσωση λυμένη ως προς τον συντελεστή συμπιεστότητας, Z , **σχέση 4.6**, επίσης έχει τρεις ρίζες, οι οποίες αντιστοιχούν στους όγκους που θα έδινε η αρχική καταστατική εξίσωση για το ίδιο πραγματικό ρευστό αν λυθεί ως προς V . Στη διφασική περιοχή, η μεγαλύτερη θετική ρίζα αντιστοιχεί στο συντελεστή συμπιεστότητας του κορεσμένου ατμού, η μικρότερη θετική ρίζα αντιστοιχεί στο συντελεστή συμπιεστότητας του κορεσμένου υγρού, ενώ η τρίτη ρίζα (ενδιάμεση) δεν έχει φυσική σημασία. Όπως και με τους όγκους, οι λύσεις μπορεί να είναι μια πραγματική (η ζητούμενη) και δύο συζυγείς.

Η καταστατική εξίσωση Van der Waals, είναι απλή εξίσωση και περιγράφει ποιοτικά επαρκώς την ογκομετρική συμπεριφορά και τη συμπεριφορά των φάσεων των ρευστών στην υγρή και αέρια κατάσταση. Δεν είναι όμως αρκετά ακριβής και δεν προτείνεται ως κατάλληλη για να βασιστεί σε αυτή η προσομοίωση σύνθετων θερμοδυναμικών διαδικασιών όπως ο σχεδιασμός της διαδικασίας εισπίεσης. Με την πάροδο του χρόνου και την ανάπτυξη της τεχνολογίας έχουν αναπτυχθεί καινούριες καταστατικές εξισώσεις, όπου αρκετές εξ' αυτών προέρχονται από τροποποίηση της Van der Waals καταστατικής. Κάποιες έχουν δύο με τρεις παραμέτρους, αλλά μερικές εμπεριέχουν πάνω από πενήντα παραμέτρους.

Σημειώνεται ότι όλες οι καταστατικές εξισώσεις αναπτύσσονται αρχικά για την περιγραφή της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς καθαρών συστατικών και στη συνέχεια επεκτείνονται για να εφαρμοστούν σε μίγματα, μέσω της χρήσης των κανόνων ανάμιξης που θα παρουσιαστούν αργότερα.

4.2.2 Κυβική καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong (RK EOS)

Οι Redlich και Kwong (το 1949) παρατήρησαν ότι ο όρος a/V^2 δεν περιέχει τη θερμοκρασία του συστήματος και άρα την επιρροή που έχει η θερμοκρασία στις διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις με αποτέλεσμα την έλλειψη ικανοποιητικής ακρίβειας στην ογκομετρική συμπεριφορά των ρευστών. Επισήμαναν επίσης, ότι μια αλλαγή στον όρο αυτόν, μπορεί να επιφέρει σοβαρή βελτίωση στις εκτιμήσεις των

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

ογκομετρικών και φυσικών ιδιοτήτων της φάσης ατμών. Βασιζόμενοι στο παραπάνω οι Redlich και Kwong πρότειναν τη **σχέση 4.14**, μια τροποποιημένη μορφή της καταστατικής εξίσωσης Van der Waals, με αλλαγή του συγκεκριμένου όρου, με έναν όρο που είναι εξαρτημένος από τη θερμοκρασία.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)\sqrt{T}} \quad (4.14)$$

Για την εκτίμηση των σταθερών a και b , **σχέσεις 4.15** και **4.16**, εφαρμόζονται οι **σχέσεις 4.7** και **4.8**, όπως ακριβώς και στην καταστατική εξίσωση Van der Waals.

$$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (4.15)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.16)$$

Κυρίως στην αέρια φάση, η καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong είναι πολύ ακριβής, σε σχέση με άλλες κυβικές καταστατικές εξισώσεις με δύο παραμέτρους.

Οι Redlich και Kwong παρατήρησαν επίσης ότι καθώς η πίεση του συστήματος αυξάνεται συνεχώς, ο γραμμομοριακός όγκος τείνει προς το 26% του κρίσιμου όγκου, **σχέση 4.17**.

$$b = 0.26V_c \quad (4.17)$$

Οι κυβικές μαθηματικές μορφές της εξίσωσης, λυμένες ως προς V και Z , είναι οι **σχέσεις 4.18, 4.19**.

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

$$V^3 - \left(\frac{RT}{P}\right)V^2 + \left(1 + \frac{RTb}{P} - \frac{\alpha}{PT^{0.5}}\right)V - \left(\frac{\alpha b}{PT^{0.5}}\right) = 0 \quad (4.18)$$

$$Z^3 - Z^2 + \left(\frac{\alpha P}{R^2 T^{2.5}} - \frac{bP}{RT} - \left(\frac{bP}{RT}\right)^2\right)Z - \left(\frac{\alpha b P^2}{R^3 T^{3.5}}\right) = 0 \quad (4.19)$$

Λύνοντας την καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong στην κρίσιμη κατάσταση, προκύπτει καθολικός-γενικός συντελεστή συμπίεστικότητας $Z_c=0,333$ (ακριβέστερος από αυτόν της καταστατικής εξίσωσης Van der Waals) και γράφεται σε απλή μορφή όπως φαίνεται στη **σχέση 4.20**.

$$P_c V_c = 0,333RT_c \quad (4.20)$$

Υπενθυμίζεται ότι οι πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι ο συντελεστής συμπίεστικότητας στην κρίσιμη κατάσταση κυμαίνεται μεταξύ 0,23 και 0,31. Επομένως, θα πρέπει να αποφεύγεται η εφαρμογή της Redlich-Kwong καταστατικής εξίσωσης κοντά στο κρίσιμο σημείο, λόγω των εσφαλμένων εκτιμήσεων που δίνει, διότι οι πραγματικές τιμές του Z_c είναι μικρότερες αυτών της Redlich-Kwong καταστατικής εξίσωσης, με αποτέλεσμα να γίνεται υπερεκτίμηση του γραμμομοριακού όγκου και υποεκτίμηση της πυκνότητας.

Όπως και στην καταστατική εξίσωση Van der Waals, όταν $T < T_c$ υπάρχουν τρεις πραγματικές ρίζες για κάθε θερμοκρασία, ενώ όταν $T = T_c$ έχει μια πραγματική ρίζα, είτε όταν λύνεται η εξίσωση ως προς τον όγκο, είτε ως προς τον συντελεστή συμπίεστικότητας.

4.2.3 Κυβική καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK EOS)

Ο Soave (το 1972) πρότεινε μια τροποποίηση του όρου της έλξης της καταστατικής εξίσωσης Redlich-Kwong η οποία θεωρείται ένα από τα πιο σημαντικά ορόσημα στην ανάπτυξη των κυβικών καταστατικών εξισώσεων. Ο Soave αντικατέστησε τον όρο α / \sqrt{T} της **σχέσης 4.3**, με έναν πιο γενικό όρο εξαρτημένο πάλι από τη θερμοκρασία του συστήματος, ώστε η καταστατική εξίσωση να είναι ακριβέστερη στην εκτίμηση τόσο των όγκων των αέριων και υγρών, όσο και στην εκτίμηση των τάσεων ατμών καθαρών ουσιών. Η καταστατική εξίσωση παίρνει τη μορφή της **σχέσης 4.21**.

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{aa(T)}{V(V + b)} \quad (4.21)$$

Για την εύρεση των σταθερών a και b , **σχέσεις 4.22 και 4.23**, εφαρμόζονται οι **σχέσεις 4.7 και 4.8**, όπως ακριβώς και στην καταστατική εξίσωση Van der Waals.

$$\alpha = 0,42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.22)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.23)$$

Το $a(T)$ είναι αδιάστατη παράμετρος και ορίζεται στη **σχέση 4.24**, όπου T_r η ανηγμένη θερμοκρασία ($T_r = T/T_c$).

$$a(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (4.24)$$

Ο Soave έθεσε δύο προϋποθέσεις που ισχύουν για την αδιάστατη παράμετρο:

- $a(T) = 1$, όταν η ανηγμένη θερμοκρασία ισούται με μονάδα, δηλαδή η θερμοκρασία του συστήματος είναι ακριβώς ίση με την κρίσιμη θερμοκρασία ($T = T_c$)
- σε θερμοκρασίες διαφορετικές της κρίσιμης, ο Soave πρόσθεσε την διορθωτική παράμετρο m για τη θερμοκρασία, η οποία είναι συσχετισμένη με τον ακεντρικό παράγοντα, ω , όπως φαίνεται στη **σχέση 4.25**.

$$m = 0,480 + 1,74\omega - 0,176\omega^2 \quad (4.25)$$

Οι κυβικές μαθηματικές μορφές της εξίσωσης, λύνοντας ως προς V και Z είναι οι **σχέσεις 4.26, 4.27**.

$$V^3 - \left(\frac{RT}{P}\right)V^2 + \left(\frac{\alpha a(T) - bRT}{P} - b^2\right)V - \frac{\alpha a(T)b}{P} = 0 \quad (4.26)$$

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (4.27)$$

Οι συντελεστές A και B χρησιμοποιήθηκαν προς απλοποίησης της **σχέσης 4.27** και ορίζονται από τις **σχέσεις 4.28** και **4.29**.

$$A = \frac{\alpha a(T)P}{(RT)^2} \quad (4.28)$$

$$B = \frac{bP}{2T} \quad (4.29)$$

Λύνοντας την καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong στην κρίσιμη κατάσταση, παρέχει καθολικό-γενικό συντελεστή συμπιεστότητας $Z_c=0,333$ (καλύτερος συντελεστής από αυτόν της καταστατικής εξίσωσης Van der Waals και ίδιος με αυτόν της καταστατικής εξίσωσης Redlich-Kwong) και γράφεται σε απλή μορφή όπως φαίνεται στη **σχέση 4.30**.

$$P_c V_c = 0,333RT_c \quad (4.30)$$

4.2.4 Κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR EOS)

Οι Peng και Robinson (αρχικά το 1976) διεξήγαγαν μια περιεκτική μελέτη για την αξιολόγηση της χρήσης της καταστατικής εξίσωσης Soave-Redlich-Kwong για την εκτίμηση της συμπεριφοράς φυσικώς παραγόμενων συστημάτων υδρογονανθράκων. Επεξήγησαν την ανάγκη για αναβάθμιση της ικανότητας της καταστατικής εξίσωσης SRK στην εκτίμηση των πυκνοτήτων των υγρών και άλλων ιδιοτήτων, κυρίως στην περιοχή του κρίσιμου σημείου. Η καταστατική εξίσωση PR φαίνεται στη **σχέση 4.31**.

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{aa(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (4.31)$$

Για την εύρεση των σταθερών a και b , **σχέσεις 4.32** και **4.33**, εφαρμόζονται οι **σχέσεις 4.7** και **4.8**, όπως ακριβώς και στις προηγούμενες καταστατικές εξισώσεις.

$$\alpha = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.32)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.33)$$

Το $a(T)$ είναι αδιάστατη παράμετρος και ορίζεται στη **σχέση 4.34** (ίδια με την αντίστοιχη της καταστατικής εξίσωσης SRK, αφού οι Peng και Robinson υιοθέτησαν την προσέγγιση του Soave), όπου T_r η ανηγμένη θερμοκρασία ($T_r = T/T_c$).

$$a(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (4.34)$$

Οι Peng και Robinson έθεσαν τη **σχέση 4.35** για τον προσδιορισμό της διορθωτικής παραμέτρου m για τη θερμοκρασία, η οποία είναι συσχετισμένη με τον ακεντρικό παράγοντα ω .

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (4.35)$$

Το 1978, οι μελετητές, πρότειναν μια τροποποίηση της παραμέτρου m , η οποία συνίσταται για χρήση σε βαριά συστατικά, με ακεντρικό παράγοντα $\omega > 0,49$, όπως φαίνεται στη **σχέση 4.36**.

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

$$m = 0,379642 + 1,48503\omega - 0,1644\omega^2 + 0,016667\omega^3 \quad (4.36)$$

Λύνοντας την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson στις κρίσιμες συνθήκες, παρέχει καθολικό-γενικό συντελεστή συμπιεστότητας $Z_c=0,3074$ (καλύτερος συντελεστής από αυτόν της καταστατικής εξίσωσης Van der Waals και της καταστατικής εξίσωσης Redlich-Kwong), ο οποίος παραμένει αρκετά μεγάλος για πετρελαϊκά ρευστά (για παράδειγμα οι συντελεστές συμπιεστότητας για τα C_1 - C_{10} n-παραφινικούς υδρογονάνθρακες εκτιμάται στο εύρος 0,247-0,288).

Σε απλή μορφή η καταστατική Peng-Robinson στις κρίσιμες συνθήκες γράφεται όπως φαίνεται στη **σχέση 4.37**.

$$P_c V_c = 0,3074 R T_c \quad (4.37)$$

Η κυβική μαθηματική μορφή της εξίσωσης, λύνοντας ως προς Z είναι η **σχέση 4.38** και οι σχέσεις **4.39** και **4.40** οι παράμετροι A και B αντίστοιχα.

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (4.38)$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (4.39)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.40)$$

Ο **πίνακας 4.1** συνοψίζει τις διαφορετικές κυβικές καταστατικές εξισώσεις που παρατέθηκαν προηγουμένως, με τη μορφή $P=P_{\text{άπωσης}}-P_{\text{έλξης}}$.

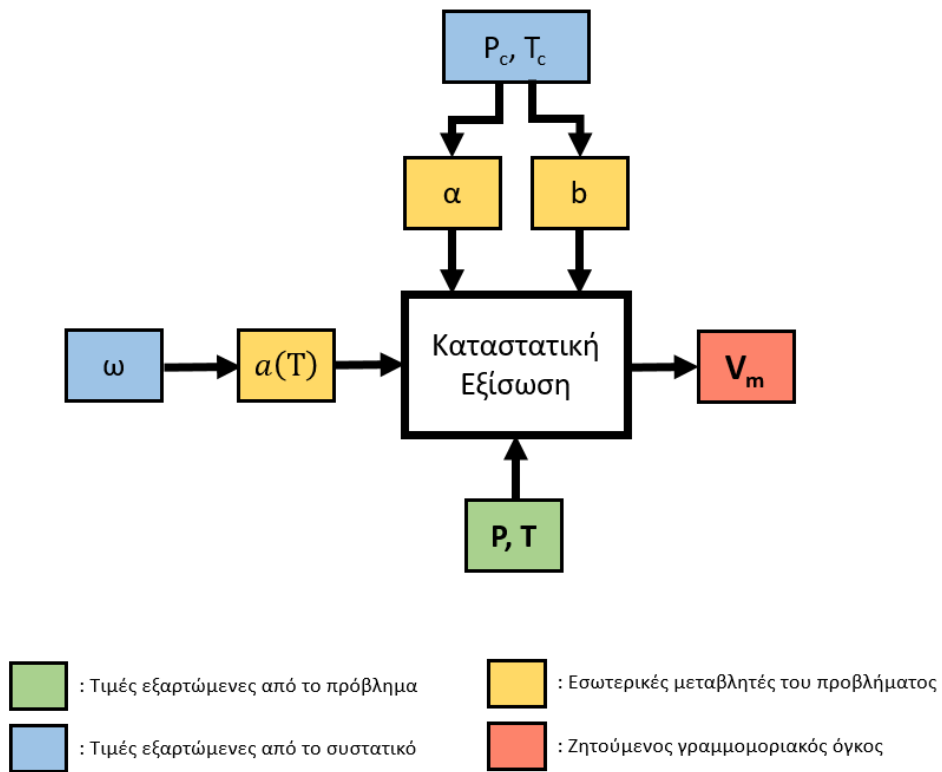
4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Πίνακας 4.1: Σύνοψη μαθηματικών τύπων των καταστατικών εξισώσεων (Ahmed)

Καταστατική εξίσωση	$P_{\text{άπωσης}}$	$P_{\text{έλξης}}$	a	b
Ιδανικού αερίου	$\frac{RT}{V}$	-	-	-
Van der Waals	$\frac{RT}{V-b}$	$\frac{a}{V^2}$	$\Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	$\Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$
Redlich-Kwong	$\frac{RT}{V-b}$	$\frac{a}{V(V+b)\sqrt{T}}$	$\Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}$	$\Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$
Soave-Redlich-Kwong	$\frac{RT}{V-b}$	$\frac{aa(T)}{V(V+b)}$	$\Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	$\Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$
Peng-Robinson	$\frac{RT}{V-b}$	$\frac{aa(T)}{V(V+b) + b(V-b)}$	$\Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	$\Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$

Το **διάγραμμα 4.3** εμφανίζει συνοπτικά τα αναγκαία στοιχεία σε καταστατική εξίσωσης ώστε να εκτιμηθεί ο γραμμομοριακός όγκος καθαρού συστατικού σε δεδομένες συνθήκες P, T.

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας



Διάγραμμα 4.3: Συνοπτική παρουσίαση της πορείας για εκτίμηση του γραμμομοριακού όγκου κάθε συστατικού (Γαγάνης)

Ο **πίνακας 4.2** συνοψίζει τα πλεονεκτήματα, τα μειονεκτήματα και τα πεδία εφαρμογής των παραπάνω κυβικών καταστατικών εξισώσεων.

Πίνακας 4.2: Σύνοψη καταστατικών εξισώσεων

Εξίσωση ιδανικού αερίου	
<ul style="list-style-type: none"> • Ισχύει επακριβώς μόνο για ιδανικά αέρια • Η δυνατότητα εφαρμογής της στα πραγματικά αέρια είναι περιορισμένη • Εφαρμόζεται σε χαμηλές πιέσεις ($P < 0,05P_c$) και υψηλές θερμοκρασίες ($T > 2T_c$) • Η εφαρμογή της σε υψηλές πιέσεις οδηγεί πάντα σε εσφαλμένα αποτελέσματα 	
Εξίσωση Van der Waals <ul style="list-style-type: none"> • Ισχύει για μη πολικά υγρά και αέρια • Προσφέρεται για τη θεωρητική μελέτη των κυβικών καταστατικών εξισώσεων • Έχει περισσότερο πρακτικό ενδιαφέρον • Χρησιμοποιείται συνήθως αντί της καταστατικής εξίσωσης ιδανικού αερίου, δίνοντας καλύτερα αποτελέσματα • Εκφράζει την αρχή αντίστοιχων καταστάσεων με δύο παραμέτρους (P_r, T_r) 	Εξίσωση Redlich-Kwong <ul style="list-style-type: none"> • Ισχύει για μη πολικά υγρά και αέρια • Προβλέπει με ικανοποιητική ακρίβεια τους όγκους υγρών και αερίων, αλλά όχι και τις τάσεις ατμών • Η εφαρμογή της πρέπει να αποφεύγεται στην περιοχή κοντά στο κρίσιμο σημείο • Εκφράζει την αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων με δύο παραμέτρους (P_r, T_r)
Εξίσωση Soave-Redlich-Kwong <ul style="list-style-type: none"> • Ισχύει για μη πολικά υγρά και αέρια • Προβλέπει με μεγάλη ακρίβεια τους όγκους υγρών και αερίων, αλλά και τις τάσεις ατμών • Η εφαρμογή της πρέπει να αποφεύγεται στην περιοχή κοντά στο κρίσιμο σημείο • Εκφράζει την αρχή αντίστοιχων καταστάσεων με τρεις παραμέτρους (P_r, T_r, ω) • Παρέχει επιτυχή συσχέτιση και πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων σε μη πολικά συστήματα • Προτιμάται από τους χημικούς μηχανικούς 	Εξίσωση Peng-Robinson <ul style="list-style-type: none"> • Ισχύει για μη πολικά υγρά και αέρια • Προβλέπει με μεγάλη ακρίβεια τους όγκους υγρών και αερίων, αλλά και τις τάσεις ατμών • Μπορεί να εφαρμοστεί στην περιοχή κοντά στο κρίσιμο σημείο • Εκφράζει την αρχή αντίστοιχων καταστάσεων με τρεις παραμέτρους (P_r, T_r, ω) • Παρέχει επιτυχή συσχέτιση και πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων σε μη πολικά συστήματα • Παρέχει μεγαλύτερη ακρίβεια στην πρόβλεψη των όγκων των υγρών • Προτιμάται από τους μηχανικούς πετρελαίου

4.3 Κανόνες ανάμιξης

Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις που συζητήθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους αναφέρονται στη περιγραφή της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς καθαρών συστατικών. Για να χρησιμοποιηθούν οι καταστατικές εξισώσεις των Soave-

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Redlich-Kwong και Peng-Robinson (σχέσεις 4.21 και 4.31) σε μίγματα με N συστατικά, ο Soave υιοθέτησε του κανόνες ανάμιξης, σχέσεις 4.41 και 4.42, ώστε να καθοριστούν τα $a(T)$ και b .

$$[a(T)]_m = \sum_i^N \sum_j^N [x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})] \quad (4.41)$$

$$b_m = \sum_i^N [x_i b_i] \quad (4.42)$$

όπου $x_{i,j}$ το γραμμομοριακό κλάσμα, i,j οι ενδείξεις για των συστατικών, k_{ij} συντελεστές αλληλεπίδρασης (binary interaction coefficient-BIC or binary interaction parameter-BIP)

Με την εφαρμογή των κανόνων ανάμιξης των αδιάστατων παραμέτρων a και b , ο υπολογισμός των A και B του μίγματος γίνεται με τις σχέσεις 4.43 και 4.44.

$$A = \frac{[a(T)]_m P}{R^2 T^2} \quad (4.43)$$

$$B = \frac{b_m P}{RT} \quad (4.44)$$

Οι συντελεστές αλληλεπίδρασης k_{ij} χρησιμοποιούνται για να χαρακτηρίσουν κάθε δυαδικό σύστημα, αποτελούμενο από τα συστατικά i και j στο μίγμα υδρογονανθράκων κι επομένως να μοντελοποιήσουν τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις του όρου $[a(T)]_m$. Μαθηματικά επιδρούν ως συντελεστές διόρθωσης στον προσδιορισμό της παραμέτρου A του μίγματος και καθορίζονται εμπειρικά. Γενικά θεωρούνται συνάρτηση της διαφοράς του μοριακού μεγέθους των

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

συστατικών, σε ένα δυαδικό σύστημα και χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες:

- Τα συστατικά των υδρογονανθράκων με ίδιο μοριακό βάρος έχουν συντελεστή αλληλεπίδρασης μηδέν:

$$k_{ij}=0, \text{ όταν } i=j$$

- Για συγκεκριμένο το ένα συστατικό, όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του άλλου τόσο αυξάνεται ο συντελεστής αλληλεπίδρασης:

$$k_{i,j+1} > k_{ij}$$

- Συνήθως, για τα περισσότερα ζευγάρια υδρογονανθράκων θεωρείται $k_{ij}=0$, εκτός από το ζευγάρι C_1/C_{7+} .
- Ο πίνακας των συντελεστών αλληλεπίδρασης είναι συμμετρικός:

$$k_{ij}=k_{ji}$$

Πολλές φορές ο συντελεστής αλληλεπίδρασης θεωρείται μηδέν ή κοντά στο μηδέν, για δύο διαφορετικά συστατικά υδρογονανθράκων που έχουν σχετικά ίδια πολικότητα. Οι υδρογονάνθρακες είναι ουσιαστικά μη πολικοί και η θεώρηση $k_{ij}=0$ είναι λογική προσέγγιση. Εξαίρεση είναι όταν το ένα συστατικό του δυαδικού συστήματος ανήκει στο βαρύ κλάσμα, όπου σε αυτή την περίπτωση δεν θεωρείται μηδενικός ο συντελεστής (Graboski & Daubert, 1978 and Soave, 1972).

Τα συστατικά που δεν είναι υδρογονάνθρακες στο σύστημα, συνήθως περιορίζονται στα N_2 , CO_2 και H_2S . Αν υπάρχουν τέτοια συστατικά στο μίγμα, ο Reid και οι συνεργάτες του (το 1987) πρότειναν τον **πίνακα 4.3** με συντελεστές αλληλεπίδρασης. Η χρήση του πίνακα βελτιώνει την πρόρρηση της ογκομετρικής συμπεριφοράς και της συμπεριφοράς φάσεων ενός μίγματος, με χρήση της καταστατικής εξίσωσης Soave-Redlich-Kwong.

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Πίνακας 4.3: Συντελεστές αλληλεπίδρασης για χρήση στην SRK EOS, σε μίγμα με υδρογονάνθρακες και μη (Ahmed, 2016)

Component	N ₂	CO ₂	H ₂ S
N2	0	0	0
CO2	0	0	0
H2S	0.12	0.12	0
C1	0.02	0.12	0.08
C2	0.06	0.15	0.07
C3	0.08	0.15	0.07
i-C4	0.08	0.15	0.06
n-C4	0.08	0.15	0.06
i-C5	0.08	0.15	0.06
n-C5	0.08	0.15	0.06
C6	0.08	0.15	0.05
C7+	0.08	0.15	0.03

Η σημαντικότητα των συντελεστών αλληλεπίδρασης, έχει οδηγήσει πολλούς ερευνητές στην ανάπτυξη γενικευμένων συσχετίσεων για την εκτίμηση αυτών, όπως η **σχέση 4.45**, του Prausnitz (το 1967) για σύστημα υδρογονανθράκων (HC-HC).

$$k_{ij} = 1 - \left[\frac{2V_{Ci}^{1/6}V_{Cj}^{1/6}}{VC_i^{1/3} + VC_j^{1/3}} \right]^n \quad (4.45)$$

4.4 Συντελεστής διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου

Λόγω της ανακριβούς πρόρρησης της πυκνότητας των υγρών, μέχρι το 1982, η χρήση των καταστατικών εξισώσεων περιοριζόταν στην ισορροπία φάσεων και στους υπολογισμούς της πυκνότητας της αέριας, όχι της υγρής, φάσης. Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις, υπερεκτιμούν τον όγκο και σαν συνέπεια υποεκτιμούν την πυκνότητα των υγρών. Αυτό συμβαίνει γιατί ο κρίσιμος συντελεστής συμπιεστότητας υπολογίζεται στα $Z_c=0,333$ για την καταστατική εξίσωση των Soave-Redlich-Kwong και $Z_c=0,307$ για αυτή των Peng-Robinson, ενώ οι τιμές του Z_c που προκύπτουν από πειραματικές μετρήσεις είναι μικρότερες.

Το 1982, ο Peneloux και οι συνεργάτες του εισήγαγαν το συντελεστή διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου c (volume shift ή volume translation parameter c) για την καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong, ενώ το 1984, οι Jhaveri και Youngren

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

την εφάρμοσαν στην καταστατική εξίσωση Peng-Robinson. Η χρήση του συντελεστή βελτιώνει δραματικά τους προβλεπόμενους όγκους (άρα και τις πυκνότητες) και κάνει τις καταστατικές εξισώσεις με δύο παραμέτρους ακριβείς όσο τις καταστατικές εξισώσεις με τρεις παραμέτρους.

Ο συντελεστής c ορίζεται ξεχωριστά για κάθε συστατικό, δεν αλλάζει τις συνθήκες ισορροπίας ατμού και υγρού (vapor/liquid equilibrium-VLE) που υπολογίζονται από την καταστατική Soave-Redlich-Kwong, αλλά τροποποιεί τους όγκους των υγρών και αερίων ανάλογα χρησιμοποιώντας τη σύσταση τους όπως προκύπτει από τις **σχέσεις 4.46 και 4.47**.

$$V_{\text{corr}}^L = V^L - \sum_i (x_i c_i) \quad (4.46)$$

$$V_{\text{corr}}^V = V^V - \sum_i (y_i c_i) \quad (4.47)$$

όπου V^L ο μη διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος υγρού σε ft^3/mol , εκτιμώμενος από την καταστατική εξίσωση, V^V ο μη διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος αερίου εκτιμώμενος από την καταστατική εξίσωση ft^3/mol , V_{corr}^L : ο διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος υγρού ft^3/mol , V_{corr}^V : ο διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος αερίου ft^3/mol , c_i ο συντελεστής διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου του εκάστοτε συστατικού i σε $\text{ft}^3/\text{lb-mol}$ ($\text{lb-mol}=453,59 \text{ mol}$).

Έχουν προταθεί έξι συστήματα για τον προσδιορισμό του συντελεστή διόρθωσης c . Για πετρελαϊκά ρευστά και βαρείς υδρογονάνθρακες, ο Peneloux και οι συνεργάτες του πρότειναν τον συντελεστή συμπιεστότητας Rackett, Z_{RA} . Στην περίπτωση αυτή, ο συντελεστής διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου για τα συστατικά μεθάνιο έως εξάνιο ($\text{C}_1\text{-C}_6$), δίνεται από τη **σχέση 4.48**.

$$c_i = \frac{4,437978(0,29441 - Z_{\text{RA}})T_{\text{ci}}}{P_{\text{ci}}} \quad (4.48)$$

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

όπου c_i ο συντελεστής διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου σε $\text{ft}^3/\text{lb-mol}$ ($\text{lb-mol}=453,59 \text{ mol}$), T_{ci} η κρίσιμη θερμοκρασία του συστατικού i σε $^\circ\text{R}$, P_{ci} η κρίσιμη πίεση του συστατικού i σε psia , $Z_{RA}=0,29056-0,08775\omega$.

Για τα ψευδοσυστατικά, από επτάνιο και πάνω (C_{7+}), ο συντελεστής διόρθωσης φαίνεται στη **σχέση 4.49**.

$$c_i = \frac{M_i}{\rho_i} - V_i^{\text{EOS}} \quad (4.49)$$

όπου M_i : το μοριακό βάρος, ρ_i : η πυκνότητα στους 15°C και σε πίεση P_{atm} και V_i^{EOS} : ο γραμμομοριακός όγκος του ψευδοσυστατικού i στις ίδιες συνθήκες, όπως υπολογίστηκε από την καταστατική εξίσωση χωρίς διόρθωση του γραμμομοριακού όγκου.

Ο συντελεστής Rackett, Z_{RA} , είναι μοναδικός για κάθε συστατικό και δεν διαφέρει πολύ από τις τιμές του συντελεστή συμπιεστότητας στις κρίσιμες συνθήκες Z_c . Αν δεν υπάρχουν διαθέσιμες οι τιμές των Z_{RA} , ο Peneloux και οι συνεργάτες του προτείνουν τη χρήση της **σχέσης 4.50**, για τον υπολογισμό του c_i .

$$c_i = (0,0115831168 + 0,411844152\omega_i) \left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right) \quad (4.50)$$

Κατ' αναλογία με την SRK, η καταστατική εξίσωση των Peng-Robinson παρουσιάζει έντονες αποκλίσεις όταν εφαρμόζεται σε ρευστά ταμιευτήρα, οι οποίες φτάνουν το 3% έως 5% στην πρόρρηση των συντελεστών συμπιεστότητας (Z) της αέριας φάσης και 6% έως 12% στην πρόρρηση της πυκνότητα των ρευστών.

Ο συντελεστής διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου για εφαρμογή στην PR EOS, έχει μονάδες μέτρησης όγκου όπως η παράμετρος b της καταστατικής εξίσωσης και φαίνεται στη **σχέση 4.51**.

$$c_i = S_i b_i \quad (4.51)$$

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

όπου S_i : αδιάστατη παράμετρος, b_i : η παράμετρος 'άπωσης' (covolume) της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson.

Όπως και στην καταστατική Soave-Redlich-Kwong, ο συντελεστής c_i δεν αλλάζει τις συνθήκες ισορροπίας ατμού/υγρού, δηλαδή το λόγο ισορροπίας $k_i=y_i/x_i$ (k_i είναι ο λόγος του ποσοστού του συστατικού i στην αέρια φάση y_i , προς το ποσοστό του συστατικού i στην υγρή φάση x_i). Επομένως, μεγέθη τα οποία βασίζονται σε αυτό το λόγο όπως οι συστάσεις των φάσεων σε ισορροπία ή οι πιέσεις κορεσμού που προβλέπονται από την καταστατική εξίσωση δεν επηρεάζονται από τη διόρθωση του όγκου. Οι διορθωμένοι όγκοι υπολογίζονται από τις **σχέσεις 4.52 και 4.53**.

$$V_{\text{corr}}^L = V^L - \sum_i (x_i c_i) \quad (4.52)$$

$$V_{\text{corr}}^V = V^V - \sum_i (y_i c_i) \quad (4.53)$$

Οι Whitson και Brule (το 2000) έδειξαν ότι η ιδέα της διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιαδήποτε κυβική καταστατική εξίσωση δύο παραμέτρων. Κατ' αυτόν τον τρόπο, βελτιώνεται δραματικά η εφαρμογή των καταστατικών εξισώσεων στη πρόβλεψη πυκνοτήτων. Επίσης, επέκτειναν την εργασία των Jhaveri και Youngren και δημιούργησαν πίνακα με του συντελεστές S_i , για ορισμένα καθαρά συστατικά. Οι τιμές S_i του **πίνακα 4.4** μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του συντελεστή c_i , στην καταστατική εξίσωση Peng-Robinson και Soave-Redlich-Kwong.

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Πίνακας 4.4: Τιμές παράμερου Si, των Whitson και Brule (Ahmed, 2016)

Component	PR EOS	SRK EOS
N ₂	-0.1927	-0.0079
CO ₂	-0.0817	0.0833
H ₂ S	-0.1288	0.0466
C ₁	-0.1595	0.0234
C ₂	-0.1134	0.0605
C ₃	-0.0863	0.0825
<i>i</i> -C ₄	-0.0844	0.0830
<i>n</i> -C ₄	-0.0675	0.0975
<i>i</i> -C ₅	-0.0608	0.1022
<i>n</i> -C ₅	-0.0390	0.1209
<i>n</i> -C ₆	-0.0080	0.1467
<i>n</i> -C ₇	0.0033	0.1554
<i>n</i> -C ₈	0.0314	0.1794
<i>n</i> -C ₉	0.0408	0.1868
<i>n</i> -C ₁₀	0.0655	0.2080

Σε ό,τι αφορά το ψευδοσυστατικό C₇₊, οι Jhaveri και Youngren πρότειναν την **σχέση 4.54**, για τον υπολογισμό του συντελεστή S_i.

$$S_{c_{7+}} = 1 - \frac{d}{M^e} \quad (4.54)$$

όπου M: το μοριακό βάρος του ψευδοσυστατικού C₇₊, d και e: θετικοί συντελεστές συσχέτισης.

Σε περίπτωση που δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για τον υπολογισμό των συντελεστών d και e, οι Jhaveri και Youngren πρότειναν τη χρήση του **πίνακα 4.5**,

Πίνακας 4.5: Τιμές συντελεστών d και e για το κλάσμα C₇₊, όταν δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα (Ahmed, 2016)

Hydrocarbon family	d	e
Paraffins	2.258	0.1823
Naphthenes	3.044	0.2324
Aromatics	2.516	0.2008

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Για τα συνήθη ανόργανα συστατικά πετρελαϊκών μιγμάτων (N_2 , CO_2 , H_2S) οι συντελεστές διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου, c_i , για της καταστατικές εξισώσεις PR και SRK, λαμβάνονται από τον **πίνακα 4.6**.

Πίνακας 4.6: Τιμές συντελεστή c_i για τις καταστατικές εξισώσεις PR και SRK (Whitson & Brule, 2000)

	PR EOS*			SRK EOS**		
	N_2	CO_2	H_2S	N_2	CO_2	H_2S
N_2	—	—	—	—	—	—
CO_2	0.000	—	—	0.000	—	—
H_2S	0.130	0.135	—	0.120†	0.120	—
C_1	0.025	0.105	0.070	0.020	0.120	0.080
C_2	0.010	0.130	0.085	0.060	0.150	0.070
C_3	0.090	0.125	0.080	0.080	0.150	0.070
$i-C_4$	0.095	0.120	0.075	0.080	0.150	0.060
C_4	0.095	0.115	0.075	0.080	0.150	0.060
$i-C_5$	0.100	0.115	0.070	0.080	0.150	0.060
C_5	0.110	0.115	0.070	0.080	0.150	0.060
C_6	0.110	0.115	0.055	0.080	0.150	0.050
C_{7+}	0.110	0.115	0.050‡	0.080	0.150	0.030‡

*Nonhydrocarbon BIP's from Nagy and Shirkovskiy.²⁴ Use for both the original PR EOS (Ref. 7) and modified PR EOS (Ref. 25).

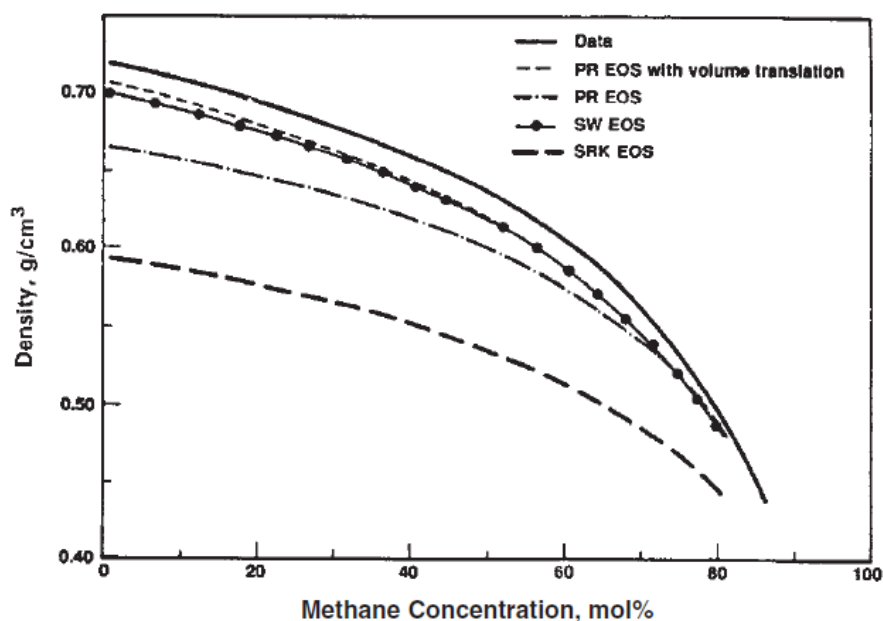
**Nonhydrocarbon BIP's from Reid *et al.*³

†Not reported by Reid *et al.*³

‡Should decrease gradually with increasing carbon number.

Η χρήση του συντελεστή διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιαδήποτε κυβική καταστατική εξίσωση δύο παραμέτρων, έχοντας αποτέλεσμα πιο ακριβείς ογκομετρικές εκτιμήσεις και αποτελέσματα συγκρίσιμα με αυτά από καταστατικές εξισώσεις τριών παραμέτρων (όπως την καταστατική εξίσωση Schmidt-Wenzel), όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 4.4**.

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας



Διάγραμμα 4.4: Σύγκριση πειραματικά μετρούμενων και εκτιμώμενων πυκνοτήτων κορεσμένου υγρού, ενός δυαδικού συστήματος C1/C10 στους 100 οF και σύγκριση με την κυβική καταστατική εξίσωση τριών παραμέτρων Schmidt-Wenzel (Whitson & Brule, 2000)

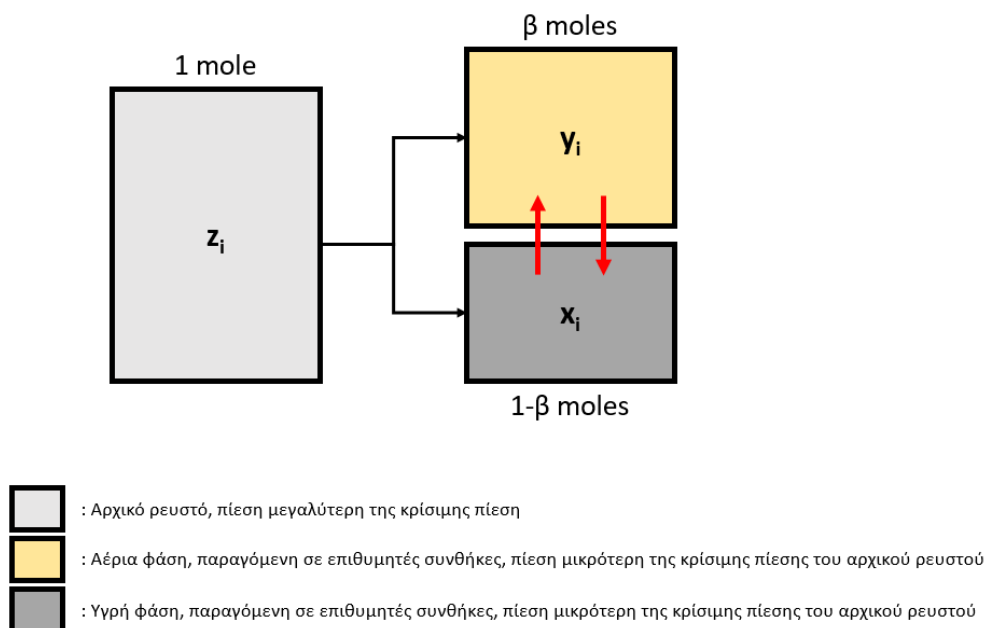
4.5 Τάση διαφυγής ενώσεων

Η τάση διαφυγής f (fugacity) θεωρείται ότι είναι η τάση των μορίων να διαφύγουν από μια φάση σε άλλη, όπως φαίνεται με τα κόκκινα βέλη στο **διάγραμμα 4.5** και έχει μονάδες μέτρησης πίεσης. Η μαθηματική μορφή της τάσης διαφυγής φαίνεται στην **σχέση 4.55**.

$$f^o = P \exp \left[\int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP \right] \quad (4.55)$$

όπου f^o : η τάση διαφυγής (psia), P : η πίεση του συστήματος (psia), Z : ο συντελεστής συμπίεστικότητας.

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας



Διάγραμμα 4.5: Απεικόνιση του διαχωρισμού του ρευστού λόγω αποσυμπίεσης και εμφάνιση της τάσης διαφυγής μεταξύ των φάσεων, αερίου και υγρού (Γαγάνης)

Το κλάσμα της τάσης διαφυγής προς την πίεση ονομάζεται συντελεστής τάσης διαφυγής (fugacity coefficient), Φ , και είναι αδιάστατος αριθμός, όπως φαίνεται στη **σχέση 4.56**.

$$\Phi = \frac{f^o}{P} = \exp \left[\int_0^P \left(\frac{Z - 1}{P} \right) dP \right] \quad (4.56)$$

Η τάση διαφυγής ενός συστατικού i σε μια φάση σε σχέση με την τάση διαφυγής του ίδιου συστατικού στη δεύτερη φάση, είναι ένα μέτρο του ενδεχομένου το συστατικό να αλλάξει φάση. Η φάση που το συστατικό έχει τη χαμηλότερη τάση διαφυγής, δέχεται το συστατικό από την άλλη φάση, όπου το συστατικό έχει μεγαλύτερη τάση διαφυγής. Για ένα πολυσυστατικό μίγμα υδρογονανθράκων που βρίσκεται στη διφασική περιοχή, η ισότητα της τάσης διαφυγής κάθε συστατικού σε όλες τις φάσεις αποτελεί κριτήριο για θερμοδυναμική ισορροπία. Πράγματι, σε περίπτωση όπου οι τάσεις διαφυγής του συστατικού στις δύο φάσεις είναι ίσες, δεν επέρχεται καμία μεταφορά μεταξύ των φάσεων για το συγκεκριμένο συστατικό. Μηδενική μεταφορά για όλα τα συστατικά μεταξύ των φάσεων, σημαίνει ότι το σύστημα

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

υδρογονανθράκων βρίσκεται θερμοδυναμική ισορροπία. Για το λόγο αυτό, η προϋπόθεση για την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας φαίνεται στη **σχέση 4.57**.

$$f_i^v = f_i^L, 1 \leq i \leq n \quad (4.57)$$

όπου f_i^v : η τάση διαφυγής του συστατικού i στην αέρια φάση, f_i^L : η τάση διαφυγής του συστατικού i στην υγρή φάση και n : ο αριθμός των συστατικών στο σύστημα.

4.6 Χρήση καταστατικών εξισώσεων

Η θερμοδυναμική συμπεριφορά των πετρελαϊκών ρευστών περιγράφεται από διάφορες ιδιότητες-παραμέτρους, όπως:

- η πυκνότητα σε διάφορες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του συστήματος
- ο συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου (B_o , oil formation volume factor)
- ο συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (B_g , gas formation volume factor)
- ο λόγος διαλυμένου αερίου προς το πετρέλαιο (R_s , solution gas-oil ratio)

Οι παραπάνω ιδιότητες είναι απόλυτα απαραίτητες για την περιγραφή της παραγωγικής διαδικασίας πετρελαϊκών ρευστών από ταμιευτήρες και για τον προσδιορισμό τους ακολουθούνται πειραματικές διαδικασίες γνωστές ως μελέτες PVT. Οι συνήθεις πειραματικές μελέτες PVT (απλή εκτόνωση σε πρότυπες συνθήκες, σταθερής μάζας, διαφορικής εξάτμισης, σταθερού όγκου) για τον προσδιορισμό των παραπάνω ιδιοτήτων βασίζονται σε σειρά εκτονώσεων (flash), όπως φαίνεται στην ακόλουθη ροή:

- αρχικά η πίεση τίθεται σε υψηλή τιμή
- σε κάθε βήμα η πίεση μειώνεται βαθμιαία
- το ρευστό εκτονώνεται στην τρέχουσα πίεση
- ανάλογα με τη μελέτη:
 - μελέτη σταθερής μάζας: η τροφοδοσία παραμένει σταθερή
 - μελέτη διαφορικής εξάτμισης: αφαιρείται όλο το αέριο
 - μελέτη σταθερού όγκου: αφαιρείται αέριο ώστε ο όγκος να επανέλθει στον αρχικό

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

- για την επίλυση ενός προβλήματος εκτόνωσης απαιτείται η γνώση του μοριακού όγκου V_m

Οι ζητούμενες ιδιότητες PVT μπορούν να εκτιμηθούν υπολογιστικά προσομοιώνοντας τις αντίστοιχες πειραματικές μελέτες. Πράγματι, γνωρίζοντας τη σύσταση z_i , την πίεση P και τη θερμοκρασία T του ρευστού και εκτελώντας προσομοίωση της εκτόνωσης σε συγκεκριμένες συνθήκες, προσδιορίζονται οι συστάσεις των επιμέρους φάσεων (αέριας y_i και υγρής x_i), την πυκνότητα (αέριας d_v και υγρής d_L) και το μοριακό κλάσμα αέριας φάσης β (και $1-\beta$ για την υγρή φάση). Προκειμένου να βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία οι φάσεις, απαιτείται η ικανοποίηση των δύο προϋποθέσεων:

- ✓ ισορροπία μάζας ανά συστατικό (ισοζύγιο μάζας)
- ✓ ισότητα τάσης φυγής ανά συστατικό ($f_{Li}=f_{vi}$)

Λύνοντας το παραπάνω μαθηματικό πρόβλημα εκτόνωσης μπορεί να υποκατασταθεί πλήρως ο πειραματικός προσδιορισμός των τιμών των παραπάνω ζητούμενων ο οποίος είναι δύσκολος, αργός και δαπανηρός και δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί για όλα τα πιθανά μίγματα και σε όλες τις διαφορετικές συνθήκες, γιατί ο αριθμός των πειραμάτων θα ήταν πολύ μεγάλος.

Με βάση τα παραπάνω, η προσομοίωση μελετών PVT ανάγεται είτε στον υπολογισμό της πυκνότητας ενός μονοφασικού ρευστού με συγκεκριμένη σύσταση σε γνωστή πίεση και θερμοκρασία, είτε, στην περίπτωση διφασικών ρευστών, στον υπολογισμό των ιδιοτήτων κάθε φάσης σε ισορροπία όπου η κάθε φάση εξετάζεται ξεχωριστά, σαν μοναδική φάση μονοφασικού ρευστού και υπολογίζεται ο όγκος αυτών με χρήση μιας κυβικής καταστατικής εξίσωσης, για κάθε πίεση.

Για τον προσδιορισμό του γραμμομοριακού όγκου, ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

- προσδιορίζεται η πυκνότητα του καθαρού συστατικού σε συνθήκες πίεσης P και θερμοκρασίας T
- εύρεση κρίσιμων ιδιοτήτων του συστατικού P_c και T_c , από πίνακες
- εύρεση του ακεντρικού παράγοντα ω , από πίνακες
- χρήση έτοιμων σχέσεων για τον προσδιορισμό του $a(T)$ ως συνάρτηση του ω
- χρήση των κρίσιμων ιδιοτήτων P_c , T_c , ω για να προσδιοριστούν οι παράμετροι a και b

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

- επίλυση του κυβικού πολυωνύμου, π.χ. αυτού των Peng-Robinson, για την εκτίμηση του γραμμομοριακού όγκου:

$$a(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2, \text{ για } \omega < 0,49$$

$$m = 0,379642 + 1,48503\omega - 0,1644\omega^2 + 0,016667\omega^3, \text{ για } \omega > 0,49$$

$$\alpha = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\text{PR EOS: } V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right) V_m^2 - \left(3b^2 + 2b \frac{RT}{P} - \frac{\alpha}{P}\right) V_m + \left(b^3 + b^2 \frac{RT}{P} - b \frac{\alpha}{P}\right) = 0$$

Παρά τις διαρκείς βελτιώσεις των καταστατικών εξισώσεων, οι υπολογιζόμενες τιμές μπορεί να διαφέρουν αρκετά από τις μετρούμενες τιμές των πειραματικών διαδικασιών. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην ίδια την καταστατική, αφού τα αποτελέσματα της έχουν ικανοποιητική αλλά όχι τέλεια ακρίβεια στην περιγραφή της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ρευστών. Επιπλέον, το γεγονός ότι χρησιμοποιείται για τόσο περίπλοκες διεργασίες μια σχετικά απλή εξίσωση τρίτου και όχι μεγαλύτερου βαθμού, εκ φύσεως ελαττώνει την ακρίβειά της.

Η ποιότητα των τιμών των παραμέτρων των συστατικών επίσης συμβάλλει στην ελάττωση της ακρίβειας. Αυτό συμβαίνει γιατί οι κρίσιμες ιδιότητες P_c , T_c και ο ακεντρικός παράγοντας ω μπορεί να μην είναι γνωστά και να είναι διαθέσιμες μόνο οι εκτιμήσεις τους. Σε μεγαλύτερο βαθμό, το ίδιο ισχύει και για τα ψευδοσυστατικά.

Παρά τα μειονεκτήματά τους, οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις χρησιμοποιούνται ακόμα και σε πολυσύνθετα ρευστά ταμιευτήρων γιατί παρέχουν το πλεονέκτημα ταχύτατων υπολογισμών λόγω της απλότητας των μαθηματικών τους εκφράσεων. Το παραπάνω χαρακτηριστικό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο στην εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων για την προσομοίωση της ροής ρευστών σε ταμιευτήρες λόγω των πολυάριθμων απαιτούμενων υπολογισμών που απαιτούνται.

4.7 Χαρακτηρισμός βαρέως κλάσματος (συνήθως C₇₊)

Τα συστατικά μέχρι το πεντάνιο (nC₅) είναι καθαρά, ορίζονται μονοσήμαντα και κατά συνέπεια έχουν γνωστές, πειραματικά προσδιορισμένες ιδιότητες. Τα ψευδοσυστατικά (C₆-C₁₁) περιέχουν περισσότερες από μια ισομερείς ενώσεις και για το λόγο αυτό είναι μίγματα με ποικιλία σύστασης μεταξύ διαφορετικών ρευστών, με αποτέλεσμα να μην είναι γνωστές οι κρίσιμες ιδιότητες και ο ακεντρικός παράγοντάς τους. Ικανοποιητικές εκτιμήσεις των ψευδοσυστατικών, εκτός του βαρέως κλάσματος, δίνονται από τον πίνακα του Katz και αν απαιτηθεί μπορεί να γίνει ρύθμιση των τιμών αυτών όπως φαίνεται στο αντίστοιχο κεφάλαιο αυτής της διπλωματική εργασίας. Οι εκτιμήσεις των ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος C_{n+}, λαμβάνονται από συσχετίσεις οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω στην παρούσα διπλωματική εργασία, όπως του Twu ή του Kessler-Lee με χρήση του μοριακού βάρους (σχέση 4.58) και της πυκνότητας του βαρέως κλάσματος (σχέση 4.59) όπου θα παρουσιαστούν, όπως φαίνονται στον **πίνακα 4.7**.

Πίνακας 4.7: Πηγή πληροφοριών για το συστατικό, ψευδοσυστατικό και βαρύ κλάσμα (Γαγάνης)

Γνωστές, πειραματικά προσδιορισμένες ιδιότητες	Χρήση πίνακα Katz	Εκτίμηση ιδιοτήτων από συσχετίσεις του MW και d
N ₂ , CO ₂ , H ₂ S	C ₆	C _{n+}
C ₁	C ₇	
C ₂	C ₈	
C ₃	C ₉	
iC ₄ , nC ₄	...	
iC ₅ , nC ₅	C _{n-1}	

$$MW_{STO} = \sum_{i=N_2}^{C_{12+}} x_i MW_i = \sum_{i=N_2}^{C_{11}} x_i MW_i + x_{C_{12+}} MW_{C_{12+}} \Rightarrow$$

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

$$MW_{C_{12}+} = \frac{MW_{STO} - \sum_{i=N_2}^{C_{11}} x_i MW_i}{x_{C_{12}+}} \quad (4.58)$$

$$\begin{aligned} V_{STO} &= \sum_{i=N_2}^{C_{12}+} V_i \Rightarrow \frac{m_{STO}}{\rho_{STO}} = \sum_{i=N_2}^{C_{12}+} \frac{m_i}{\rho_i} \Rightarrow \frac{N_{STO} MW_{STO}}{\rho_{STO}} = \sum_{i=N_2}^{C_{12}+} \frac{N_i MW_i}{\rho_i} \Rightarrow \\ \frac{MW_{STO}}{\rho_{STO}} &= \sum_{i=N_2}^{C_{12}+} \frac{N_i MW_i}{N_{STO} \rho_i} \Rightarrow \frac{MW_{STO}}{\rho_{STO}} = \sum_{i=N_2}^{C_{11}} \frac{x_i MW_i}{\rho_i} + \frac{x_{C_{12}+} MW_{C_{12}+}}{\rho_{C_{12}+}} \Rightarrow \\ \rho_{C_{12}+} &= \frac{x_{C_{12}+} MW_{C_{12}+}}{\frac{MW_{STO}}{\rho_{STO}} - \sum_{i=N_2}^{C_{11}} \frac{x_i MW_i}{\rho_i}} \end{aligned} \quad (4.59)$$

Γνωρίζοντας τα ακόλουθα δεδομένα:

- Το μοντέλο της καταστατικής εξίσωσης που έχει επιλεγεί
- Οι ιδιότητες των συστατικών του ρευστού
- Και η σύσταση του ρευστού

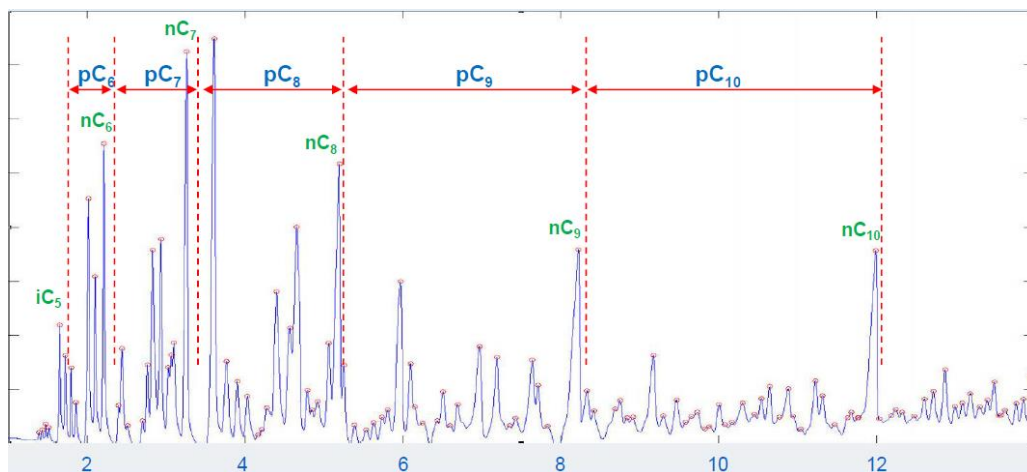
Μπορούν να προσδιοριστούν μεγέθη όπως:

- Πυκνότητα μονοφασικού ρευστού (αέριου και υγρού)
- Τάσεις ατμών καθαρών συστατικών
- Κρίσιμες θερμοκρασίες (T_c) και πιέσεις (P_c) του μίγματος
- Συντελεστές ισορροπίας (K_i)
- Πίεση κορεσμού πετρελαίων και αέριων συμπυκνωμάτων
- Τιμές ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας από μελέτη σταθερής μάζας
- B_o , R_s από μελέτη διαφορικής εξάτμισης
- Θερμοδυναμικές ιδιότητες (ΔH , ΔS , ΔG , ΔA)

Όλες οι καταστατικές εξισώσεις και οι τροποποιήσεις τους, απαιτούν τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα για κάθε συστατικό του μίγματος των υδρογονανθράκων. Για τα καθαρά συστατικά, οι απαιτούμενες ιδιότητες είναι καλά ορισμένες. Όμως, τα περισσότερα ρευστά υδρογονανθράκων περιέχουν εκατοντάδες διαφορετικά συστατικά, όπου είναι δύσκολο να ταυτοποιηθούν και να χαρακτηριστούν με πειραματικές διαδικασίες. Ακόμα, η ύπαρξη ισομερών των

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

συστατικών από εξάνιο (C_6) και πάνω, δεν θεωρούνται καθαρά συστατικά, όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 4.6**.



Διάγραμμα 4.6: Τα συστατικά από C_6 και πάνω, με τις πολλές κορυφές στο διάγραμμα, δεν μπορούν να θεωρηθούν καθαρά συστατικά (Γαγάνης)

Μεγάλος είναι ο αριθμός συστατικών που είναι βαρύτερα από το εξάνιο (C_6) και είναι συνήθης η ομαδοποίηση τους όπως για παράδειγμα C_{7+} ή C_{12+} και χαρακτηρίζονται ως το βαρύ κλάσμα. Σημαντικό ποσοστό των φυσικώς παραγόμενων υδρογονανθράκων περιέχουν τέτοιες ομάδες, οι οποίες μπορούν να δημιουργήσουν σοβαρά προβλήματα όταν εφαρμόζονται οι καταστατικές εξισώσεις για την μοντελοποίηση της ογκομετρικής συμπεριφοράς και την πρόρρηση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των ρευστών. Τα προβλήματα δημιουργούνται από την δυσκολία στον κατάλληλο χαρακτηρισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα του βαρέως κλάσματος.

Για την εκτίμηση των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα, πολλές συσχετίσεις αναπτύχθηκαν, βασιζόμενες στο μοριακό βάρος και την ειδική πυκνότητα. Κατά την εργαστηριακή μέτρηση του μοριακού βάρους και της ειδικής πυκνότητας του βαρέως κλάσματος, έχει διαπιστωθεί ότι μπορεί να έχει σφάλμα έως και 20%.

Σε περίπτωση που θεωρηθεί το βαρύ κλάσμα ως ένα συστατικό του μίγματος υδρογονανθράκων και χρησιμοποιηθούν οι ιδιότητες του χωρίς την εργαστηριακή μελέτη σε καταστατική εξίσωση, θα γίνουν λανθασμένες εκτιμήσεις. Για παράδειγμα, μη ακριβείς εκτιμήσεις μπορεί να συμβούν στον υπολογισμό της πίεσης κορεσμού (saturation pressure) ενός δείγματος πλούσιου αέριου συμπυκνώματος. Μερικές

φορές, το αποτέλεσμα της εφαρμογής της καταστατική εξίσωσης θα είναι το σημείο φυσαλίδας (bubble point), αντί του σημείου δρόσου (dew point). Οι λανθασμένες εκτιμήσεις λόγω της θεώρησης του βαρέως κλάσματος ως μεμονωμένου συστατικού, μπορεί να μειωθούν ουσιαστικά αν το βαρύ κλάσμα διαμεριστεί σε ένα αριθμό ψευδοσυστατικών.

Με ένα αρκετά μεγάλο αριθμό ψευδοσυστατικών στο χαρακτηρισμό του βαρέως κλάσματος ενός μίγματος υδρογονανθράκων, οι εκτιμήσεις της καταστατική εξίσωσης αναμένεται να είναι ικανοποιητικές. Όμως, το κόστος και ο υπολογιστικός χρόνος μοντελοποίησης αυξάνεται, όσο αυξάνεται ο αριθμός των συστατικών του συστήματος. Για το λόγο αυτό, υπάρχουν όρια στον αριθμό των συστατικών, ανάλογα της εκάστοτε περίπτωσης, που χρησιμοποιούνται στα μοντέλα και τα αρχικά συστατικά χρειάζεται να ομαδοποιηθούν σε μικρότερο αριθμό ψευδοσυστατικών για τις εκτιμήσεις των καταστατικών εξισώσεων.

Ο χαρακτηρισμός του κλάσματος, για παράδειγμα του C_{7+} , αποτελείται γενικά από τα επόμενα τρία βήματα:

- διαμερισμός του βαρέως κλάσματος σε ψευδοσυστατικά (για παράδειγμα C_7 μέχρι C_{45+})
- ομαδοποίηση των συστατικών σε ψευδοσυστατικά, σε ένα βέλτιστο αριθμό κλασμάτων
- χαρακτηρισμός των ομαδοποιημένων κλασμάτων με βάση τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα

4.7.1 Συσχέτιση Kesler-Lee

Οι Kesler-Lee πρότειναν μια σειρά από σχέσεις για την εκτίμηση της κρίσιμης θερμοκρασίας (T_c), της κρίσιμης πίεσης (P_c), του ακεντρικού παράγοντα (ω) και του γραμμομοριακού βάρους πετρελαϊκών κλασμάτων. Στις σχέσεις αυτές, **σχέσεις 4.60, 4.61 και 4.62**, χρειάζεται να υπάρχουν ως δεδομένα η ειδική πυκνότητα (γ) και το σημείο βρασμού (T_b).

$$\begin{aligned} \ln(P_c) = & 8,3634 - \frac{0,0566}{\gamma} - \left[0,24244 + \frac{2,2898}{\gamma} + \frac{0,11857}{\gamma^2} \right] 10^3 T_b \\ & + \left[1,4685 + \frac{3,648}{\gamma} + \frac{0,47227}{\gamma^2} \right] 10^{-7} T_b^2 \\ & - \left[0,42019 + \frac{1,6977}{\gamma^2} \right] 10^{-10} T_b^3 \end{aligned} \quad (4.60)$$

$$\begin{aligned} T_c = & 341,7 + 811,1\gamma + [0,4244 + 0,1174\gamma]T_b \\ & + \frac{[0,4669 - 3,26238\gamma]10^5}{T_b} \end{aligned} \quad (4.61)$$

$$\begin{aligned} M = & -12272,6 + 9486,4\gamma + (4,6523 - 3,3287\gamma)T_b \\ & + (1 - 0,77084\gamma - 0,02058\gamma^2) \left(1,3437 - \frac{720,79}{T_b} \right) \frac{10^7}{T_b} \\ & + (1 - 0,80882\gamma - 0,02226\gamma^2) \left(1,8828 - \frac{181,98}{T_b} \right) \frac{10^3}{T_b^3} \end{aligned} \quad (4.62)$$

Η συσχέτιση των Kesler-Lee θεωρείται πολύ καλή, σε περίπτωση συνηθισμένων πετρελαίων. Σε κάθε περίπτωση, για πετρελαϊκά κλάσματα, ο ακεντρικός παράγοντας εκτιμάται με τη συσχέτιση Lee-Kesler.

4.7.2 Συσχέτιση Twu

Ο Twu ανέπτυξε μια ακολουθία από κρίσιμες ιδιότητες, **σχέσεις 4.63, 4.64 και 4.65**, βασισμένη στην θεωρία διαταραχών με αναφορά στις κανονικές παραφίνες, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον προσδιορισμό των κρίσιμων και φυσικών ιδιοτήτων μη καθορισμένων κλασμάτων υδρογονανθράκων, όπως το C₇₊.

$$T_{c+} = T_{cP} \left[\frac{1 + 2f_T}{1 - 2f_T} \right]^2 \quad (4.63)$$

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

$$\text{όπου} \quad f_T = \left(\exp \left(5(\gamma_P - \gamma_{C_+}) \right) - 1 \right) \left(\frac{-0,362456}{\sqrt{T_{bc_+}}} + \left(0,0398285 + \frac{-0,948125}{\sqrt{T_{bc_+}}} \right) \left(\exp \left(5(\gamma_P - \gamma_{C_+}) \right) - 1 \right) \right)$$

$$V_{C_+} = V_{cP} \left(\frac{1 + 2f_v}{1 - 2f_v} \right)^2 \quad (4.64)$$

$$\text{όπου} \quad f_v = \left(\exp \left(4(\gamma_P^2 - \gamma_{C_+}^2) \right) - 1 \right) \left(\frac{0,466590}{\sqrt{T_{bc_+}}} + \left(-0,182421 + \frac{3,01721}{\sqrt{T_{bc_+}}} \right) \left(\exp \left(4(\gamma_P^2 - \gamma_{C_+}^2) \right) - 1 \right) \right)$$

$$P_{C_+} = P_{cP} \left(\frac{T_{C_+}}{T_{cP}} \right) \left(\frac{V_{cP}}{V_{C_+}} \right) \left(\frac{1 + 2f_p}{1 - 2f_p} \right)^2 \quad (4.65)$$

$$\text{όπου} \quad f_p = \left(\exp \left(0,5(\gamma_P - \gamma_{C_+}) \right) - 1 \right) \left(\left(2,53262 + \frac{-46,19553}{\sqrt{T_{bc_+}}} - 0,00127885T_{bc_+} \right) + \left(-11,4277 + \frac{252,14}{\sqrt{T_{bH}}} + 0,00230535T_{bc_+} \right) \left(\exp(0,5\gamma_P - 0,5\gamma_{C_+}) - 1 \right) \right)$$

Η συσχέτιση του Twu παρέχει λογικές εκτιμήσεις για βαρείς υδρογονάνθρακες.

4.7.3 Συσχέτιση Riazi-Duabert

Οι Riazi και Duabert ανέπτυξαν μια απλή εξίσωση δύο παραμέτρων για την πρόρρηση των φυσικών ιδιοτήτων καθαρών συστατικών και μη καθορισμένων μιγμάτων υδρογονανθράκων. Η εμπειρική αυτή εξίσωση, **σχέση 4.66** με τη χρήση του **πίνακα**

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

4.8, βασίζεται στη χρήση των δεδομένων: σημείου βρασμού (T_b) και ειδικής πυκνότητας (γ).

$$\theta = \alpha T_b^b \gamma^c \quad (4.66)$$

Πίνακας 4.8: Παράμετροι για χρήση στην σχέση 83, για εκτίμηση φυσικών ιδιοτήτων

θ	a	b	c	Deviation (%)	
				Average	Maximum
M	4.56730×10^{-5}	2.19620	-1.0164	2.6	11.8
T_c (°R)	24.27870	0.58848	0.3596	1.3	10.6
p_c (psia)	-3.12281×10^9	-2.31250	2.3201	3.1	-9.3
V_c (ft ³ /lb)	-7.52140×10^{-3}	0.28960	-0.7666	2.3	-9.1

Η συσχέτιση των Riazi-Daubert παρέχεται για την απλότητα της μορφής της.

4.8 Ρύθμιση των παραμέτρων της καταστατικής εξίσωσης

Κατά τον υπολογισμό των παραμέτρων της καταστατικής εξίσωσης (a_i , b_i , $a(T)$), απαιτούνται οι κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών (T_c , P_c και ω). Αυτές οι ιδιότητες, γενικά, είναι καλά καθορισμένες για καθαρά συστατικά. Όμως η εκτίμησή τους για τα βαριά κλάσματα και τα ομαδοποιημένα συστατικά βασίζεται σε εμπειρικές συσχετίσεις, αφού δεν διέπονται από αυστηρούς κανόνες θερμοδυναμικής. Ως αποτέλεσμα, οι διαδικασίες χαρακτηρισμού του βαρέως κλάσματος, δηλαδή της εκτίμησης των κρίσιμων παραμέτρων του με χρήση του μοριακού βάρους και της πυκνότητας του βαρέως κλάσματος καθώς και η χρήση στου συντελεστή διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου, c συχνά δεν αρκούν για να απαλείψουν τις αποκλίσεις μεταξύ των διαθέσιμων πειραματικών μετρήσεων PVT ιδιοτήτων και των αντίστοιχων υπολογισμένων με χρήση της καταστατικής εξίσωσης. Επιπρόσθετα ακόμη και οι κανόνες αναμιξιμότητας εισαγάγουν αβεβαιότητα και αποκλίσεις στις εκτιμήσεις της καταστατικής εξίσωσης.

Η ρύθμιση (tuning) της επιλεγμένης καταστατικής εξίσωσης αποτελεί μια ιδιαίτερα σημαντική προϋπόθεση προκειμένου η εξίσωση να παρέχει αξιόπιστες εκτιμήσεις. Η ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης αναφέρεται στην προσαρμογή των αβέβαιων

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

παραμέτρων της εξίσωσης, ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική ταύτιση μεταξύ των δεδομένων από πειραματικές διεργασίες PVT και των αποτελεσμάτων της καταστατικής εξίσωσης.

Τα συνήθη δεδομένα πειραματικών διεργασιών που χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης περιλαμβάνουν:

- την πίεση κορεσμού: το σημείο δρόσου (dew point) ή το σημείο φυσαλίδας (bubble point)
- στοιχεία από πείραμα διαφορικής εκτόνωσης (DL-differential liberation test): B_o , R_s , B_g , P και άλλα, εάν πρόκειται για πετρέλαιο
- στοιχεία από πείραμα εκτόνωσης σταθερής μάζας (CCE-constant composition expansion test)
- στοιχεία από πείραμα εκτόνωσης σταθερού όγκου (CVD-constant volume depletion), εάν πρόκειται για αέριο συμπύκνωμα
- δεδομένα από πειράματα swelling
- δεδομένα από πειράματα διαχωριστών
- ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας (MMP)

Η ταύτιση των πειραματικών δεδομένων με τις εκτιμήσεις της καταστατικής εξίσωσης, μπορεί να γίνει χειροκίνητα, με προσαρμογές με τη μέθοδο λάθους και επαλήθευσης ή με αυτοματοποιημένο τρόπο μέσω αλγορίθμου μη γραμμικής παλινδρόμησης. Οι μεταβλητές που εισάγονται στον αλγόριθμο βασίζονται στη επιλογή ενός αριθμού από παραμέτρους της καταστατικής εξίσωσης, που μπορούν να προσαρμοστούν ή να ρυθμιστούν ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή ταύτιση.

Οι ακόλουθες μεταβλητές μια καταστατικής εξίσωσης συνήθως επιλέγονται ως μεταβλητές στην παλινδρόμηση:

- ιδιότητες των μη καλά προσδιορισμένων κλασμάτων, που περιλαμβάνουν: T_c , P_c και ω
- συντελεστές αλληλεπίδρασης (binary interaction coefficients), k_{ij} , μεταξύ του μεθανίου (CH_4) και των κλασμάτων C_{7+}

4. Καταστατικές εξισώσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

- συντελεστές συσχέτισης, k_{ij} , μεταξύ συστατικών που δεν είναι υδρογονάνθρακες (CO_2 , N_2) και του μεθανίου (CH_4) όταν το εισπνεζόμενο αέριο περιέχει σημαντικές ποσότητες από αυτά

Η παλινδρόμηση είναι μη γραμμικό μαθηματικό μοντέλο που θέτει ανώτερα και κατώτερα όρια σε κάθε μεταβλητή της παλινδρόμησης. Το μοντέλο καθορίζει τις βέλτιστες τιμές των μεταβλητών που ελαχιστοποιούν τη συνολική απόκλιση όπως φαίνεται στη **σχέση 4.67**.

$$F = \sum_j^{N_{\text{exp}}} W_j \left| \frac{E_j^{\text{exp}} - E_j^{\text{cal}}}{E_j^{\text{exp}}} \right| \quad (4.67)$$

όπου N_{exp} : ο συνολικός αριθμός των σταδίων της πειραματικής διαδικασίας, E_j^{exp} : η εργαστηριακή πειραματική τιμή του j , το j μπορεί να είναι το σημείο δρόσου (P_d), το σημείο φυσαλίδας (P_b), η πυκνότητα (p), E_j^{cal} : η υπολογισμένη τιμή των παραμέτρων με τη χρήση της καταστατικής εξίσωσης, όπως P_d, P_b, p , W_j : ο συντελεστής βάρους για την τιμή j . Η συνολική απόκλιση στην ουσία είναι το άθροισμα των απολύτων τιμών των αποκλίσεων όλων των τιμών των ιδιοτήτων που μετέχουν στην παλινδρόμηση.

Οι συντελεστές βάρους στην αντικειμενική συνάρτηση έχουν προκαθορισμένες τιμές, ενώ μπορεί να καθοριστούν χειροκίνητα, με βάση την εμπειρία του χειριστή.

Χρειάζεται να σημειωθεί ότι η υπολογιζόμενη τιμή, E_j^{cal} , είναι συνάρτηση όλων των μεταβλητών που χρησιμοποιούνται στην παλινδρόμηση, όπως φαίνεται στη **σχέση 4.68**.

$$E_j^{\text{cal}} = f(P_{c_1}, T_{c_1}, \dots) \quad (4.68)$$

Κεφάλαιο 5: Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Οι περισσότερες συσχετίσεις που χρησιμοποιούνται για την πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας αναπτύχθηκαν από παλινδρομήσεις πειραματικών δεδομένων. Οι συσχετίσεις απαιτούν συνήθως τη γνώση τιμών των παραμέτρων που περιλαμβάνουν τις ιδιότητες του πετρελαίου του ταμιευτήρα και αυτές του εισπιεζόμενου ρευστού, ή και των δύο. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται γρήγορος και εύκολος τρόπος πρόρρησης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας. Θα πρέπει, ωστόσο, να τονιστεί ότι οι συσχετίσεις πρέπει να χρησιμοποιούνται για προκαταρκτικούς ελέγχους και όχι για σχεδίαση του εγχειρήματος επαύξησης της απόληψης των υδρογονανθράκων λόγω της περιορισμένης ακρίβειάς τους και της έλλειψης αυστηρού θερμοδυναμικού υποβάθρου καθώς πρόκειται για εμπειρικές σχέσεις.

Η χρήση του διοξειδίου του άνθρακα ως εισπιεζόμενο ρευστό, είναι ίσως η πιο διαδεδομένη, μη θερμική, τεχνική στα εγχειρήματα επαύξησης της απόληψης του πετρελαίου. Αυτό οφείλεται στην ικανότητα του διοξειδίου του άνθρακα να εξάγει, ή να ατμοποιεί, του υδρογονάνθρακες στον ταμιευτήρα. Επιπρόσθετα, είναι διαλυτό στο πετρέλαιο, σε πολλαπλές επαφές μαζί του, και η διαλυτότητα του αυξάνεται όσο η πίεση αυξάνεται. Το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα διογκώνει το πετρέλαιο, αυξάνοντας τον όγκο του και μειώνει κατά πολύ το ιξώδες του, αυξάνοντας την κινητικότητα του. Όλα τα παραπάνω φαινόμενα κάνουν το πετρέλαιο πιο ευκίνητο, και έχουν ως αποτέλεσμα την αυξημένη ανάκτηση του.

Από τα διαθέσιμα εισπιεζόμενα αέρια, το διοξείδιο του άνθρακα προτιμάται σε σχέση με τα αέρια υδρογονανθράκων λόγω της χαμηλότερης MMP που προσφέρει, του μικρότερου κόστους, της μεγαλύτερης απόδοσης στην εκτόπιση και των πιθανών, ταυτόχρονα, περιβαλλοντικών πλεονεκτημάτων με την αποθήκευση του στον ταμιευτήρα πετρελαίου.

Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της επαύξησης της απόληψης του πετρελαίου με διοξείδιο του άνθρακα είναι η θερμοκρασία του ταμιευτήρα, τα χαρακτηριστικά του πετρελαίου, η πίεση του ταμιευτήρα και η καθαρότητα του εισπιεζόμενου διοξειδίου του άνθρακα. Αρκετές αναφορές πεδίου, στην Πέρμια λεκάνη στο δυτικό Τέξας, με εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα, επισημαίνουν ότι η

καθαρότητα του αερίου αυτού, δεν πρέπει να είναι τόσο αυστηρό κριτήριο, καθώς η χρήση διοξειδίου του άνθρακα χαμηλής καθαρότητας μπορεί ακόμη να είναι οικονομικά συμφέρουσα και αποδοτική στην επαύξηση της απόληψης του πετρελαίου.

Η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με χρήση διοξειδίου του άνθρακα, είναι σημαντική παράμετρος για έλεγχο και επιλογή ταμιευτήρων με στόχο την επαύξηση της απόληψης του ταμιευτήρα. Για τη μεγαλύτερη ανακτησιμότητα, ο υποψήφιος ταμιευτήρας πρέπει να είναι ικανός να αντέξει σε αστοχία μια μέση πίεση μεγαλύτερη από αυτή της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας. Είναι επίσης σημαντική κατά την επιλογή του μοντέλου εκτίμησης ή προσομοίωσης της επίδοσης του ταμιευτήρα, ως αποτέλεσμα της εισπίεσης διοξειδίου του άνθρακα.

Σε αντίθεση με το καθαρό διοξείδιο του άνθρακα δεν είναι πάντα διαθέσιμο για εισπίεση, το μη καθαρό διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να ληφθεί από διάφορες πηγές, όπως φυσικούς ταμιευτήρες, εγκαταστάσεις επεξεργασίας απορριμμάτων, καπναέρια εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας με χρήση ορυκτά καύσιμα και άλλες. Συνήθως το μη καθαρό διοξείδιο του άνθρακα περιέχει σημαντικές ποσότητες από άζωτο (N_2), υδρόθειο (H_2S) και υδρογονάνθρακες (HC). Μία άλλη πηγή για μη καθαρό διοξείδιο του άνθρακα, είναι το αέριο που παράγεται από γεωτρήσεις, σε πεδίο που υφίσταται εισπίεση με διοξείδιο του άνθρακα. Η επανεισπίεση του παραγόμενου μη καθαρού αερίου, μπορεί να μειώσει το κόστος του εγχειρήματος της επαύξησης της απόληψης του πετρελαίου, γιατί ο καθαρισμός του αερίου είναι κοστοβόρος.

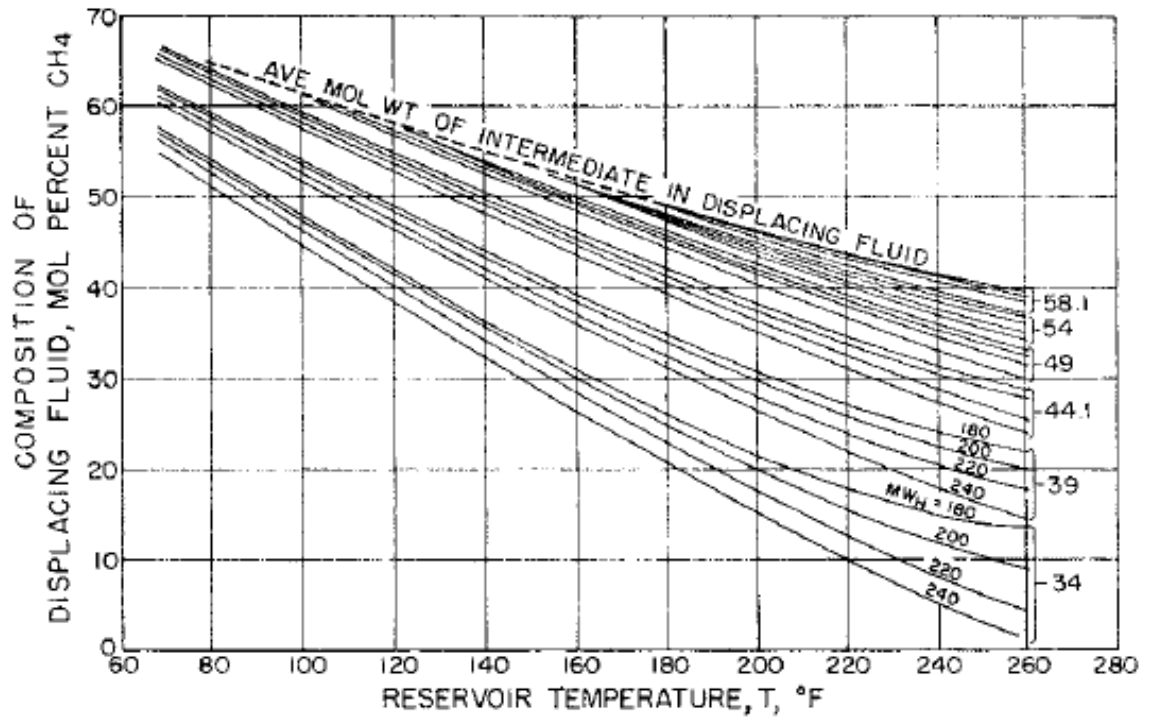
Οι συσχετίσεις που παρουσιάζονται στη συνέχεια του κεφαλαίου αφορούν διάφορες περιπτώσεις εισπιαζόμενου αερίου, ποιότητας πετρελαίου και συνθηκών ταμιευτήρα. Ειδικότερα, σε ό,τι αφορά το εισπιαζόμενο αέριο, οι 22 διαθέσιμες συσχετίσεις αφορούν εισπίεση CO_2 (καθαρού και μη καθαρού), H_2S , N_2 και υδρογονανθράκων.

5.1 Benham et al (1960)

Ο Benham και οι συνεργάτες του, το 1960, παρουσίασαν εμπειρικές καμπύλες, όπως φαίνεται στα **διαγράμματα 5.1** έως **5.11**, σε διαφορετικές πιέσεις, μέχρι τις 3000 psia με βήμα 500 psia (1500, 2000, 3000 psia), για ρευστά ταμιευτήρα με μοριακά βάρη 180, 200, 220 και 240 g/mol του κλάσματος C_{5+} . Μπορούν να εκτιμήσουν τις συνθήκες αναμιξιμότητας για ελαφριά πετρέλαια ταμιευτήρων τα οποία εκτοπίζονται από πλούσια αέρια μέσω του μηχανισμού *condensing gas drive*. Αναφέρουν

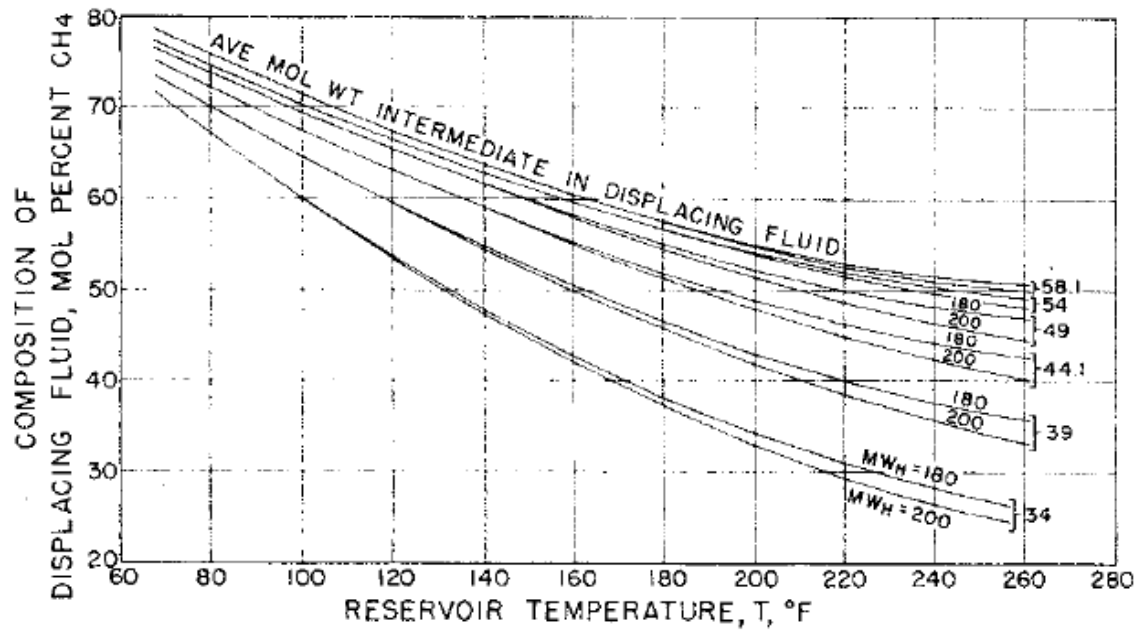
5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

χαρακτηριστικά στην εργασία τους ότι η αναμιξιμότητα ευνοείται από αυξημένες πιέσεις, μειωμένες θερμοκρασίες και ελαφριά ρευστά ταμιευτήρα με εκτόπιση από ρευστά πλούσια σε βαριά συστατικά (Benham et al, 1960).

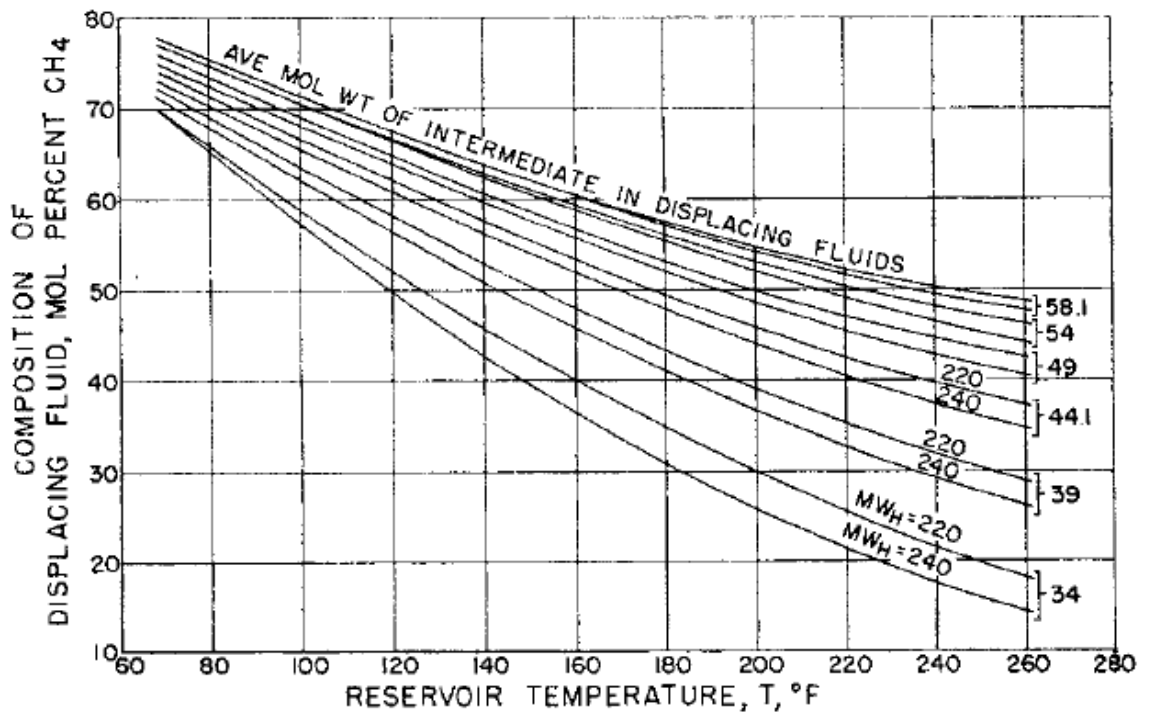


Διάγραμμα 5.1: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 1500 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C₅₊: 180, 200, 220 και 240 g/mol

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

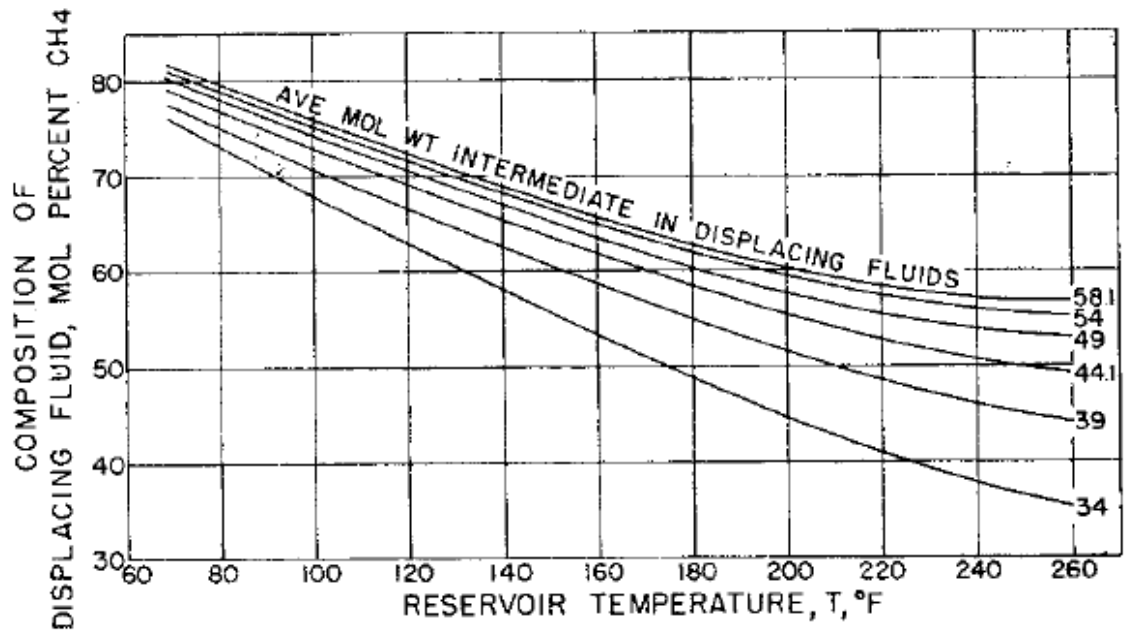


Διάγραμμα 5.2: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 2000 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C_{5+} : 180 και 200 g/mol

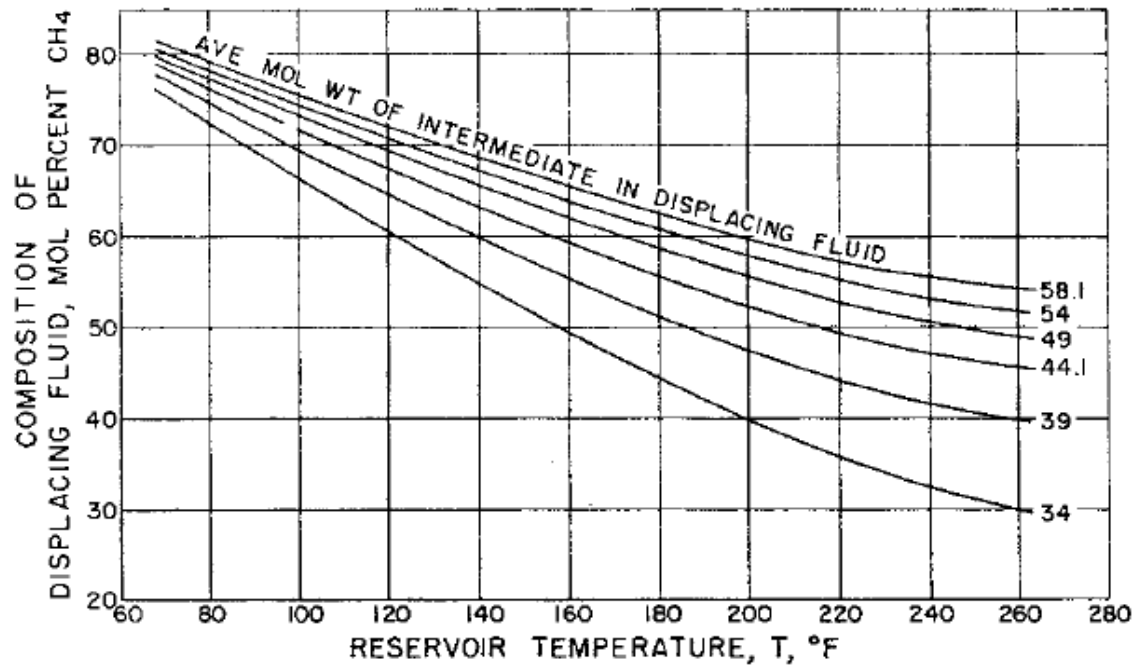


Διάγραμμα 5.3: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 2000 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C_{5+} : 220 και 240 g/mol

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

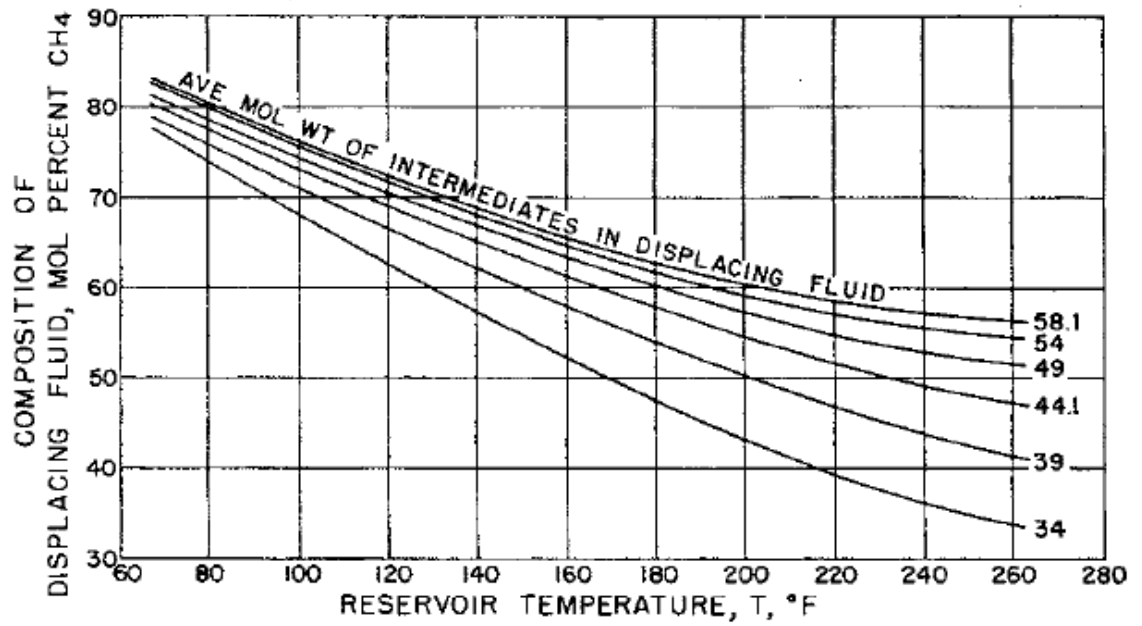


Διάγραμμα 5.4: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 2500 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C₅₊: 180 g/mol

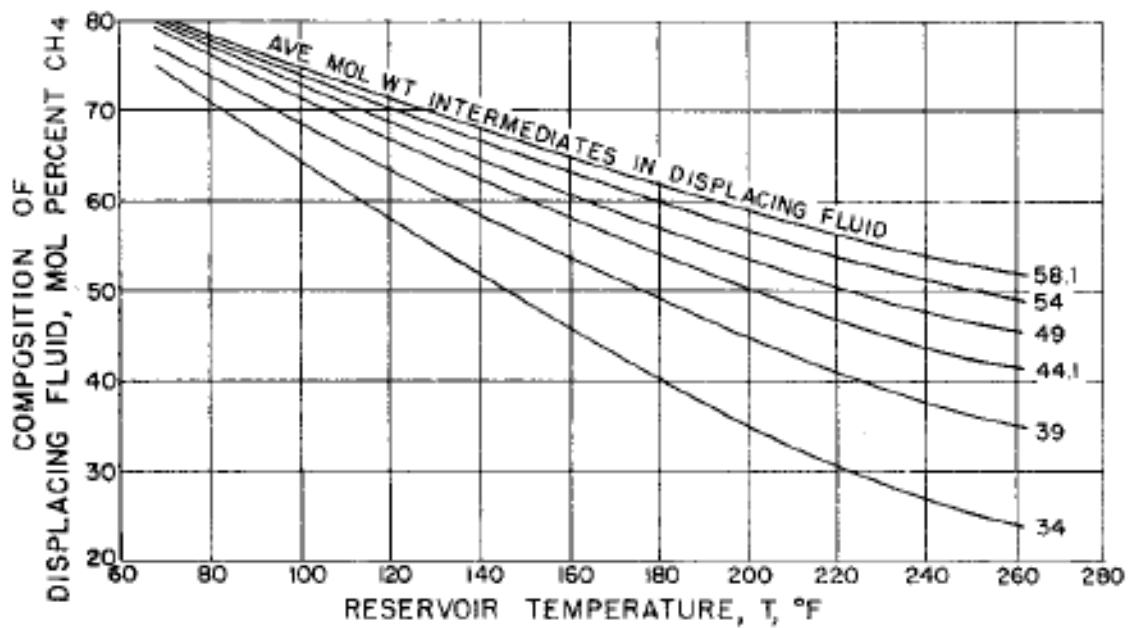


Διάγραμμα 5.5: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 2500 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C₅₊: 200 g/mol

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

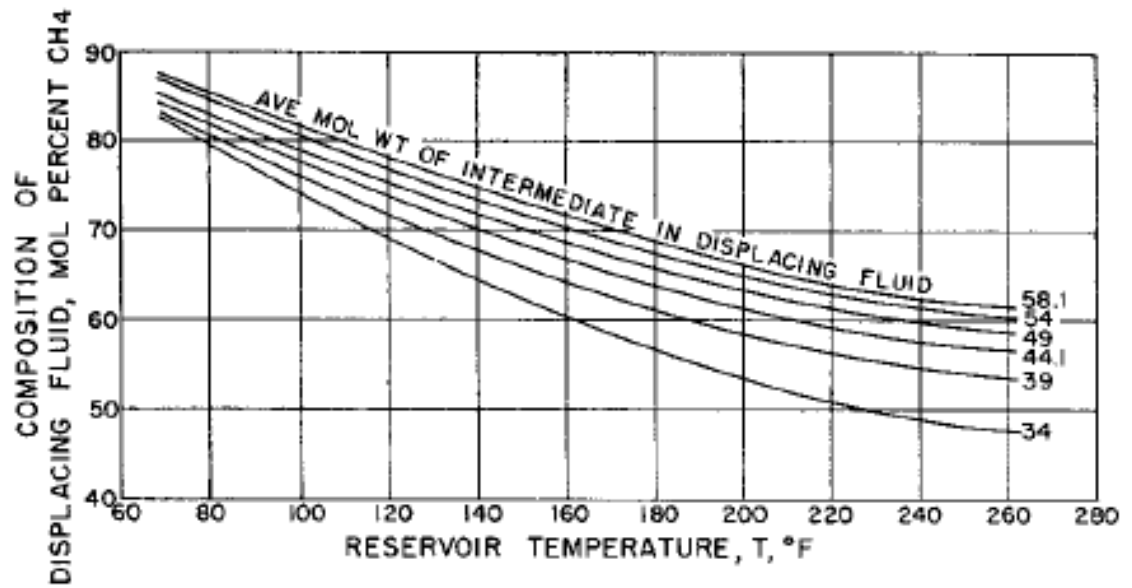


Διάγραμμα 5.6: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 2500 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C₅₊: 220 g/mol

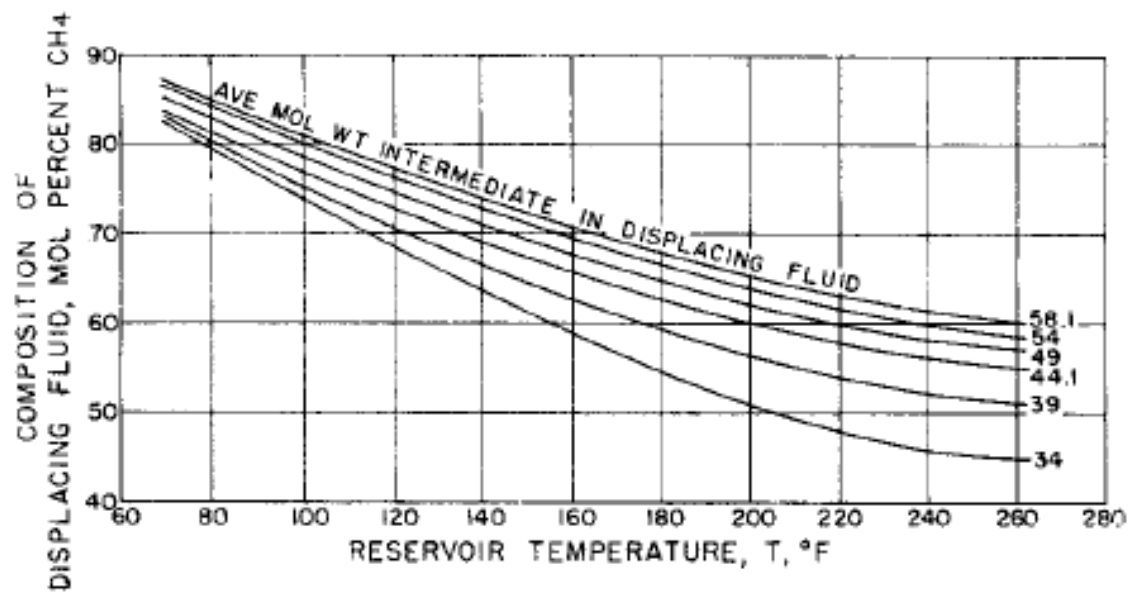


Διάγραμμα 5.7: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 2500 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C₅₊: 240 g/mol

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

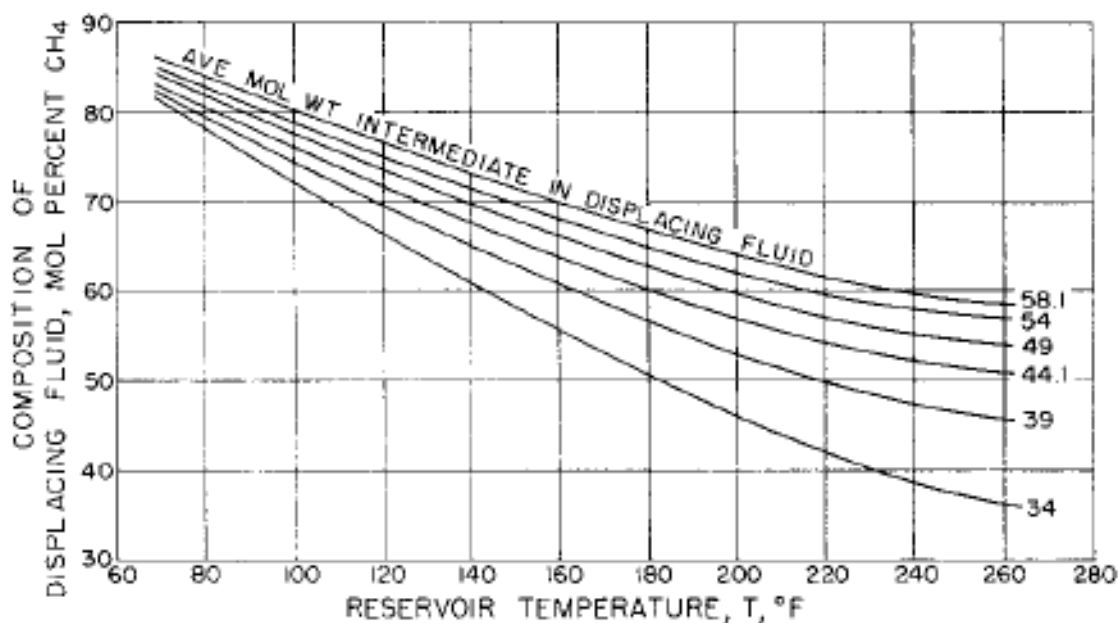


Διάγραμμα 5.8: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 3000 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C₅₊: 180 g/mol

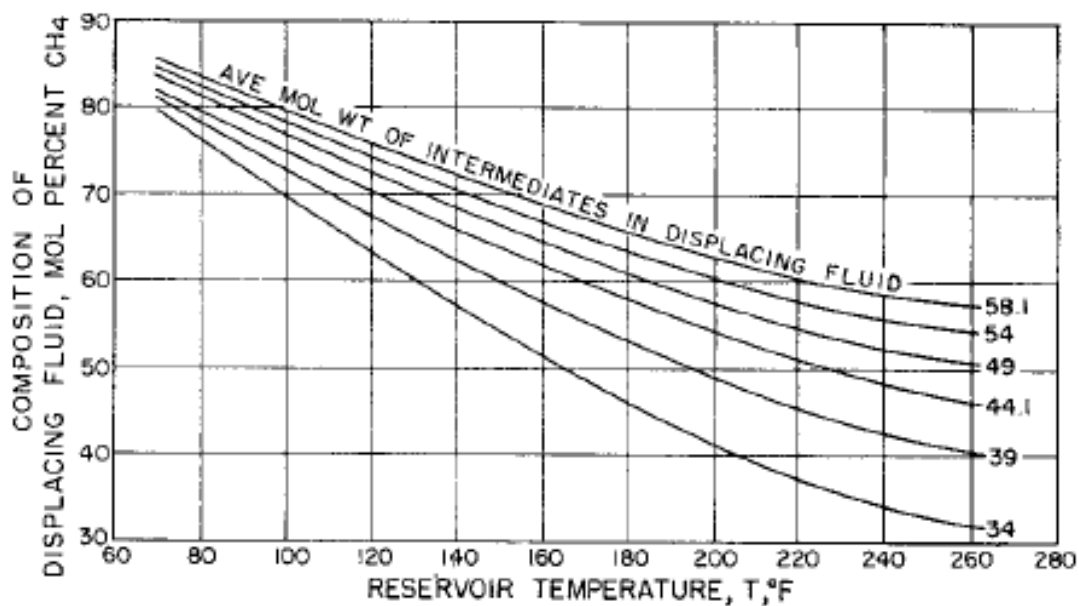


Διάγραμμα 5.9: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 3000 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C₅₊: 200 g/mol

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας



Διάγραμμα 5.10: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 3000 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C_{5+} : 220 g/mol



Διάγραμμα 5.11: Καμπύλες συσχέτισης Benham et al στα 3000 psia, με μοριακό βάρος του κλάσματος C_{5+} : 240 g/mol

Για την ανάπτυξη της συσχέτισης τους, οι Benham et al βασίστηκαν σε μελέτη πολυάριθμων μιγμάτων, πέντε ρευστών ταμιευτήρα με χρήση των ψευδοστατικών: C_1 , C_2 - C_4 και C_{5+} . Το εύρος των συνθηκών της μελέτης και της συσχέτισης είναι:

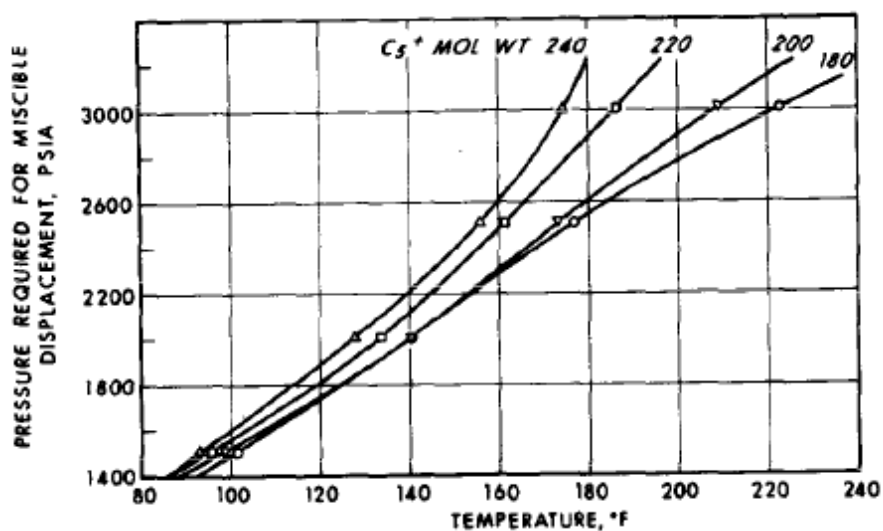
1. εύρος θερμοκρασίας: 70-260 °F
2. εύρος πίεσης: 1000-3000 psia (10,34-20,68 MPa)

Η συσχέτιση σε αυτές τις συνθήκες έλαβε ως παραμέτρους τη θερμοκρασία, την πίεση, το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{5+} του ρευστού του ταμιευτήρα, το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{2+} του εκτοπιζόμενου ρευστού και το ποσοστό των γραμμομορίων του μεθανίου του εκτοπιζόμενου ρευστού. Στην εργασία τους αναφέρουν ότι πιθανά το καλύτερο μέτρο στη διαφορά των πέντε ρευστών που χρησιμοποίησαν, είναι το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{5+} , το οποίο έχει εύρος 182,6-241 g/mol.

5.2 Holm & Josendal (1974, 1982)

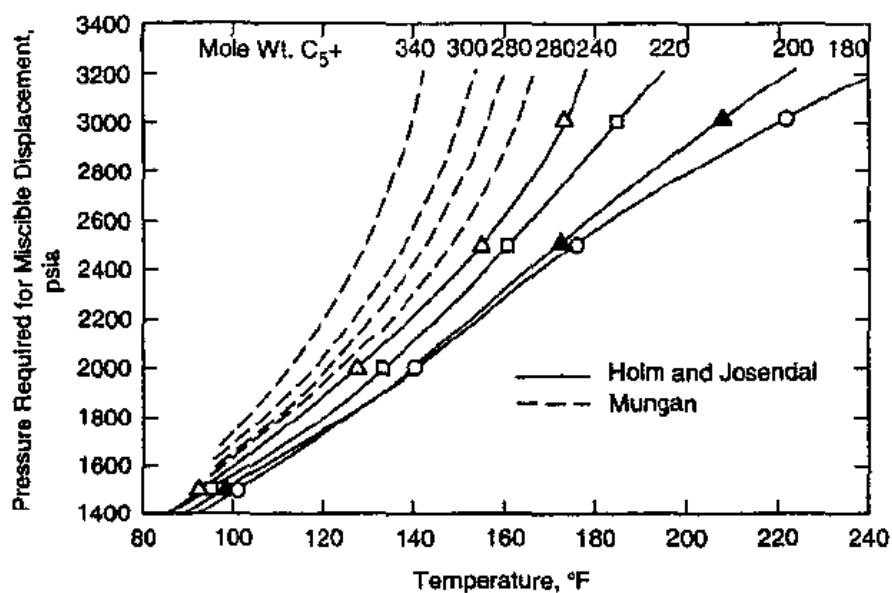
Ο Holm και ο Josendal, το 1974, ανέπτυξαν μια απλή γραφική συσχέτιση, που βασίζεται στη μέθοδο του Benham και των συνεργατών του, για την εκτίμηση της πίεσης στην οποία η εκτόπιση από την εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα γίνεται μέγιστη. Η σχέση με τη μέθοδο του Benham και των συνεργατών του, είναι ότι η εκτιμώμενη ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με εισπνεζόμενο φυσικό αέριο με αναλογίες 59% μεθάνιο και 41% προπάνιο, φαίνεται να είναι αντίστοιχη με εισπίεση καθαρού διοξειδίου του άνθρακα. Εφάρμοσαν την παραχθείσα μέθοδο σε έξι ρευστά ταμιευτήρα και πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες και οι ληφθείσες εκτιμήσεις συμφώνησαν ικανοποιητικά με τις εργαστηριακές μετρήσεις. Στο **διάγραμμα 5.12** φαίνεται η γραφική συσχέτιση αυτή η οποία βασίζεται στη θερμοκρασία του ταμιευτήρα και στο μοριακό βάρος του κλάσματος C_{5+} (Holm et al, 1974).

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας



Διάγραμμα 5.12: Ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με την συσχέτιση των Holm και Josendal (Holm & Josendal, 1974)

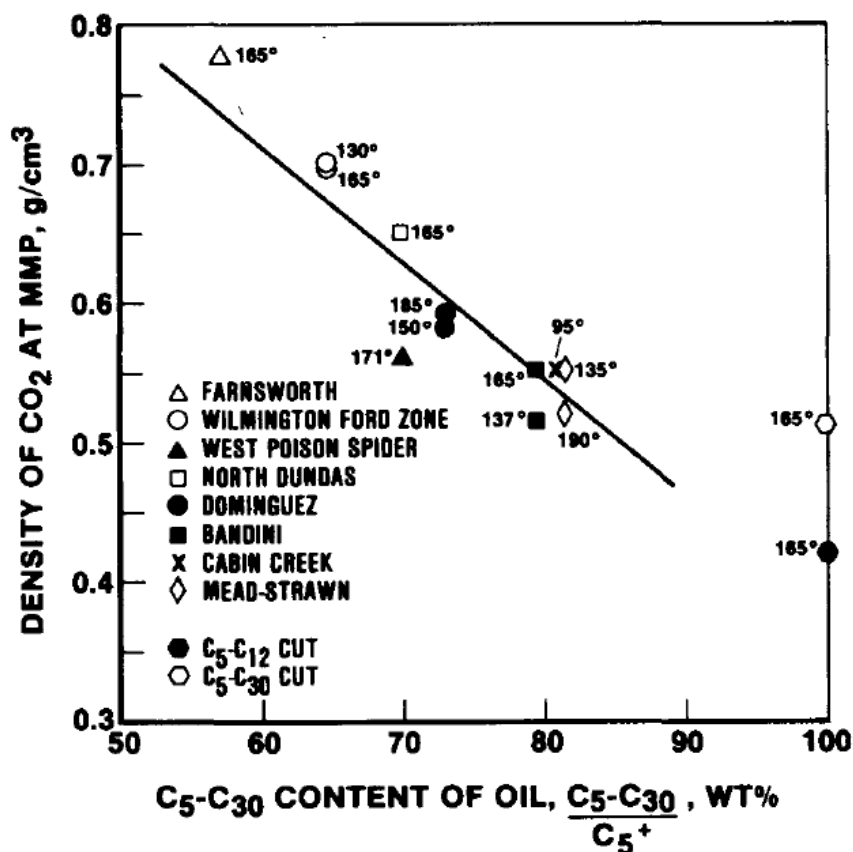
Ο Mungan, επέκτεινε τη συσχέτιση των Holm και Josendal για να καλύψει μεγαλύτερο εύρος μοριακών βαρών του κλάσματος C₅+ του πετρελαίου ενός ταμιευτήρα, όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 5.13**.



Διάγραμμα 5.13: Τροποποιημένη γραφική συσχέτιση των Holm και Josendal, από τον Mungan (Green & Willhite, 1998)

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Το 1982, ο Holm και Josendal, υπόδειξαν, επιπλέον, τη συσχέτιση της ποσότητας του κλάσματος υδρογονανθράκων C_5-C_{30} στο C_{5+} του αργού πετρελαίου και τη διαλυτότητα του καθαρού διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με την πίεση. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους προαναφερόμενους, η ελάχιστη πίεσης αναμιξιμότητας είναι γραμμική συνάρτηση με την ποσότητα των C_5-C_{30} και με την πυκνότητα του διοξειδίου του άνθρακα. Στο **διάγραμμα 5.14** φαίνεται η έρευνα τους σε διάφορα ρευστά ταμιευτήρων και η ελάχιστη πίεση για μέγιστη απόληψη πετρελαίου σε σχέση με την πυκνότητα του διοξειδίου του άνθρακα και της ποσότητας του κλάσματος υδρογονανθράκων $(C_5-C_{30})/C_{5+}$.



Διάγραμμα 5.14: Η απαιτούμενη πυκνότητα του CO_2 για εκτόπιση του πετρελαίου επιτυγχάνοντας αναμιξιμότητα, σε σχέση με την ποσότητα του κλάσματος $(C_5-C_{30})/C_{5+}$ (Holm & Josendal, 1982)

Το εύρος των συνθηκών εφαρμογής της συσχέτισης είναι:

1. $MW_{C_{5+}} = 180-240 \text{ g/mol}$
2. $(C_5-C_{30})/C_{30+} = 53-90\%$

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

3. $MMP=1000-8000 \text{ psia}$
4. $T_{\text{reservoir}}=20-182 \text{ }^{\circ}\text{C}$
5. Εάν η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας είναι μικρότερη του σημείου φυσαλίδας (P_b), τότε η πίεση κορεσμού (σημείο φυσαλίδας) θέτεται ως η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας

5.3 National Petroleum Council (1976)

Το National Petroleum Council των ΗΠΑ, το 1976, βασίστηκε στα δεδομένα των Lewin και των συνεργατών του και κατέστρωσε μια γενική μεθοδολογία για την εκτίμηση της επίτευξης αναμιξιμότητας ή μη, με εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα σε ταμιευτήρα πετρελαίου. Η συσχέτιση βασίζεται στη πυκνότητα API του πετρελαίου και στη θερμοκρασία του ταμιευτήρα (Haynes et al, 1976).

Πίνακας 5.1: Εκτίμηση ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας σε σχέση με το $^{\circ}\text{API}$ (National Petroleum Council)

Πίεση αναμιξιμότητας σε σχέση με την Πυκνότητα	
Πυκνότητα ($^{\circ}\text{API}$)	Πίεση αναμιξιμότητας (psi)
<27	4000
27 - 30	3000
>30	1200

Πίνακας 5.2: Διόρθωση της θερμοκρασίας του ταμιευτήρα (National Petroleum Council)

Διόρθωση της θερμοκρασίας ταμιευτήρα	
Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{F}$)	Επιπλέον απαιτούμενη πίεση (psi)
120	Καμία
120 – 150	+200
150 – 200	+350
200 – 250	+500

Η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας εκτιμάται από τον **πίνακα 5.1**, έχοντας ως δεδομένο το °API. Στη συνέχεια, εκτιμάται η οριακή πίεση ρωγμάτωσης του ταμιευτήρα πολλαπλασιάζοντας το βάθος του ταμιευτήρα με ένα συντελεστή 0,6psi/ft και αφαιρούνται 300psi, ως συντελεστής ασφαλείας.. Αν η εκτίμηση της πίεσης ρωγμάτωσης είναι μικρότερη από την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας, ο ταμιευτήρας απορρίπτεται ως υποψήφιος για εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα. Και τέλος, οι ταμιευτήρες με ιξώδες πετρελαίου μεγαλύτερο των 10cP, απορρίπτονται.

5.4 Cronquist (1978)

Ο Cronquist, το 1978, πρότεινε, για πρώτη φορά στην ιστορία της πετρελαϊκής βιομηχανίας, μια συσχέτιση για εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα και αζώτου, όπως φαίνεται στη **σχέση 5.1**. Συσχέτισε την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με την θερμοκρασία του ταμιευτήρα (T_R), το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{5+} και τα πτητικά συστατικά (C_1 , N_2) (Zhang et al, 2016).

$$MMP = 0,11027 * (1,8 * T_R + 32)^y \quad (5.1)$$

όπου $y=0,744206 + 0,0011038 * MW_{C_{5+}} + 0,0015279 * Vol$, το MMP είναι σε μονάδες MPa, το $MW_{C_{5+}}$ σε μονάδες g/mol, το Vol γραμμομοριακό κλάσμα μεθανίου και αζώτου, % mol στο εισπνεζόμενο αέριο και το T_R (θερμοκρασία ταμιευτήρα) σε °C.

Το εύρος των συνθηκών εφαρμογής της συσχέτισης σύμφωνα με τα δείγματα πετρελαίων που βοήθησαν στην κατασκευή της είναι:

1. °API=23,7-44
2. T_R = 71-248 °F
3. MMP=1700-5000 psia

5.5 Lee (1979)

Ο Lee, το 1979, πρότεινε μια συσχέτιση για εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα σε ταμιευτήρα πετρελαίου με μαθηματική μορφή, που δίνεται στη **σχέση 5.2**, όπου συσχέτισε την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα (T_R) (Zhang et al, 2016).

$$MMP = 7,3924 \times 10^b \quad (5.2)$$

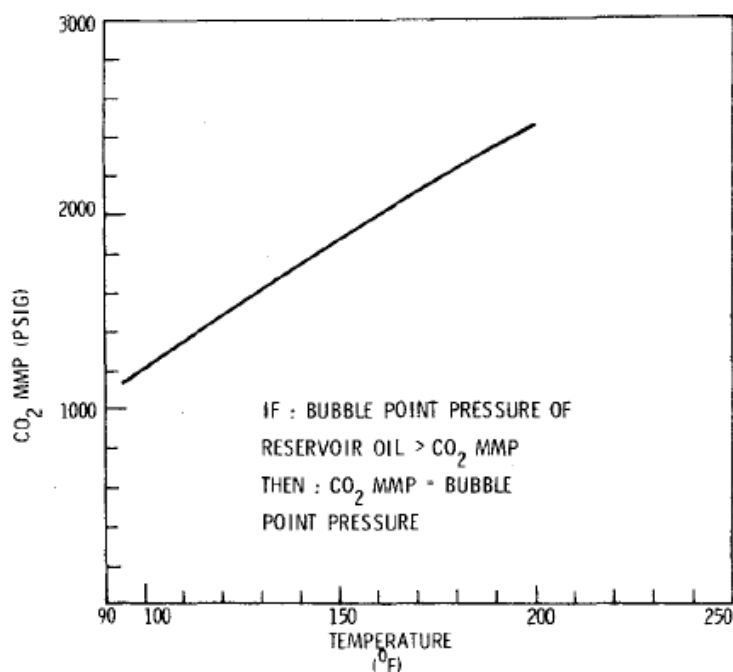
όπου $b = 2,772 - \left(\frac{1519}{492 + 1,8 \times T_R} \right)$, το T_R και το MMP δηλώνουν τη θερμοκρασία του ταμειυτήρα σε °C και την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας σε MPa, αντίστοιχα.

Όταν θερμοκρασία του ταμειυτήρα είναι μικρότερη από τη κρίσιμη θερμοκρασία του διοξειδίου του άνθρακα, τότε η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας εξισώνεται με την πίεση ατμών του διοξειδίου του άνθρακα. Αντιθέτως, όταν η θερμοκρασία του ταμειυτήρα είναι μεγαλύτερη ή ίση της κρίσιμης θερμοκρασίας του διοξειδίου του άνθρακα, τότε χρησιμοποιείται η **σχέση 5.2**.

Επιπλέον, εάν η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας είναι μικρότερη του σημείου φυσαλίδας (P_b), τότε η πίεση κορεσμού (σημείο φυσαλίδας) θέτεται ως η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας (MMP).

5.6 Yellig & Metcalfe (1980)

Οι Yellig και Metcalfe, το 1980, ανέπτυξαν μια συσχέτιση για εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα σε ταμειυτήρες πετρελαίου. Η μοναδική ανεξάρτητη μεταβλητή για την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας είναι η θερμοκρασία του ταμειυτήρα. Επιπλέον, ο περιορισμός που έθεσαν οι ερευνητές είναι ότι σε περίπτωση που το σημείο φυσαλίδας του ρευστού είναι μεγαλύτερο από την εκτιμώμενη ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας, τότε η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας θεωρείται το σημείο φυσαλίδας. Η γραφική συσχέτιση φαίνεται στο **διάγραμμα 5.15**, ενώ ο μαθηματικός τύπος φαίνεται στη **σχέση 5.3** (Yellig et al, 1980).



Διάγραμμα 5.15: Γραφική συσχέτιση Yellig & Metcalfe, με τον περιορισμό της (Yellig & Metcalfe)

$$\begin{aligned} \text{MMP} = & 12,6472 + 0,015531 \times (1,8T + 32) + 1,24192 \times 10^{-4} \\ & \times (1,8T + 32)^2 - 716,9472 / (1,8T + 32) \end{aligned} \quad (5.3)$$

Τα αποτελέσματα τους, όμως, στηρίχθηκαν σε πειράματα με ένα τύπο πετρελαίου, με διαφορετικές αναλογίες των συστατικών C_1 - C_6 , με παρουσία διάφορων ποσοτήτων του κλάσματος C_{7+} , αλλά χωρίς διαφοροποίηση στη σύσταση του κλάσματος C_{7+} . Το θερμοκρασιακό εύρος εφαρμογής της σχέσης είναι 95-192 °F, δηλαδή περιλαμβάνει σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Οι ερευνητές δήλωσαν ότι υπάρχει μικρή ή καθόλου επιρροή της σύστασης του πετρελαίου στην ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας και ότι η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας αυξάνεται περίπου κατά 15 psi/°F.

5.7 Johnson & Pollin (1981)

Οι Johnson και Pollin, το 1981, ανέπτυξαν μια συσχέτιση για εισπίεση με καθαρό διοξείδιο του άνθρακα και μίγμα διοξειδίου του άνθρακα με άλλα συστατικά (C_1 , N_2). Η μαθηματική σχέση φαίνεται στη **σχέση 5.4** (Johnson et al, 1981).

$$MMP = \alpha_{inj}(T_R - T_{C,inj}) + I(\beta M - M_{inj})^2 + P_{C,inj} \quad (5.4)$$

όπου MMP η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας σε psia, $P_{C,inj}$ η κρίσιμη πίεση του εισπνεζόμενου αερίου σε psia, T_R η θερμοκρασία ταμιευτήρα σε °K, $T_{C,inj}$ η κρίσιμη θερμοκρασία του εισπνεζόμενου αερίου σε °K, β σταθερά και ίση με 0,285, M το μέσο μοριακό βάρος του πετρελαίου, M_{inj} το μοριακό βάρος του εισπνεζόμενου αερίου, το I και το α_{inj} παρουσιάζονται παρακάτω:

όπου $I = -11,73 + 6,313 \cdot 10^{-2}M - 1,954 \times 10^{-4}M^2 + 2,502 \times 10^{-7}M^3 + (0,1362 + 1,138 \times 10^{-5}M)(API) - 7,222 \times 10^{-5}(API)^2$ και ανάλογα τη καθαρότητα του εισπνεζόμενου αερίου το α_{inj} :

- για καθαρό διοξείδιο του άνθρακα: $\alpha_{inj} = 18,9 \text{ psia/K}$
- με πρόσμιξη αζώτου: $\alpha_{inj} = 10,5 \left(1,8 + \frac{10^3 y}{T_R - T_{C,inj}} \right)$
- με πρόσμιξη μεθανίου: $\alpha_{inj} = 10,5 \left(1,8 + \frac{10^2 y}{T_R - T_{C,inj}} \right)$

όπου y το ποσοστό του γραμμομοριακού κλάσματος των προσμίξεων.

Σύμφωνα με τους ερευνητές, η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας αυξάνεται με τη θερμοκρασία και συγκεκριμένα το εύρος θερμοκρασίας εφαρμογής της συσχέτισης είναι 80-278 °F. Τα πετρέλαια με μεγαλύτερη πυκνότητα και μοριακό βάρος έχουν μεγαλύτερη ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας. Επίσης, μελέτησαν την επιρροή της σύστασης του εισπνεζόμενου αερίου και τόνισαν ότι, εφόσον το χρησιμοποιούμενο διοξείδιο του άνθρακα στην πετρελαϊκή βιομηχανία δεν είναι, πιθανόν ποτέ, καθαρό 100%, ότι ακόμα και μικρές ποσότητες άλλων ενώσεων, όπως μεθάνιο (CH_4) και άζωτο (N_2) στο εισπνεζόμενο αέριο επηρεάζουν σημαντικά την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με αύξηση της.

Ισχυρίστηκαν επίσης, ότι η δική τους συσχέτιση είναι πιο χρηστική και ακριβής από τις προηγούμενες συσχετίσεις, όπως αυτές του National Petroleum Council, των Holm & Josendal και των Yellig & Metcalfe (έχουν παρουσιαστεί προγενέστερα στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία), αφού δεν έχουν δώσει επαρκή έμφαση στις ιδιότητες και την σύσταση του πετρελαίου.

5.8 Orr & Jensten (1984)

Οι Orr και Jensten, το 1984, χρησιμοποίησαν την προεκβολή της τάσης ατμών του διοξειδίου του άνθρακα (EVP-extrapolation vapor pressure) για να εκτιμήσουν την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας για εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα σε ταμιευτήρες πετρελαίου. Έχει εφαρμογή ταμιευτήρες με χαμηλές θερμοκρασίες, μικρότερες των 49 °C. Η μαθηματική σχέση της συσχέτισης φαίνεται στη **σχέση 5.5** (Orr et al, 1984).

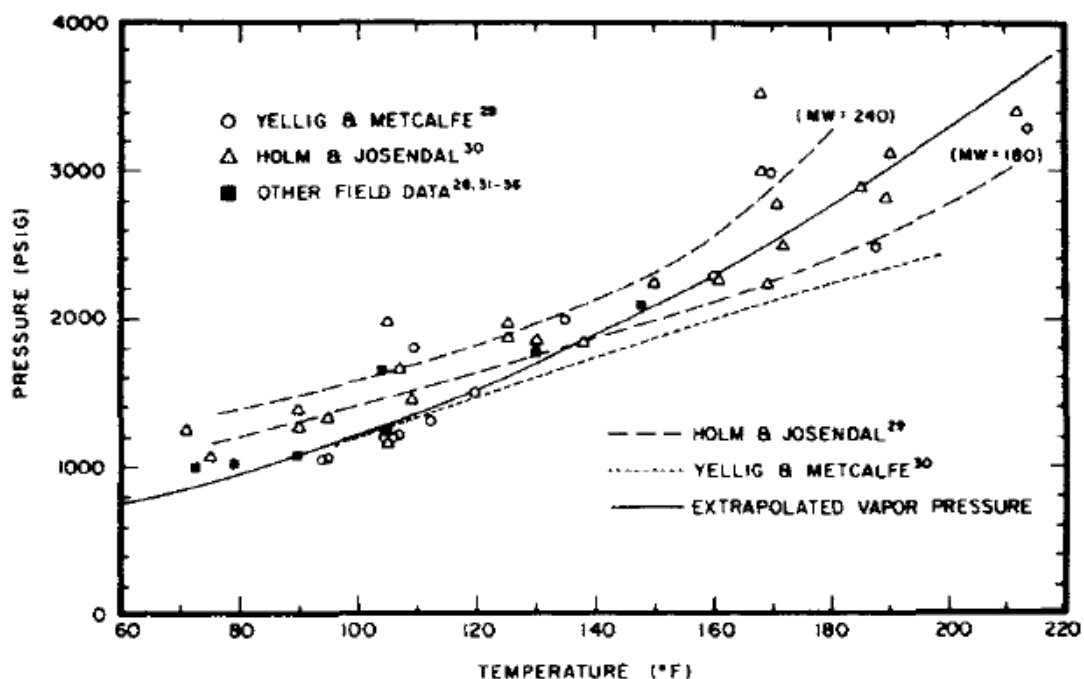
$$MMP = 0,101386 \exp \left(10,91 - \frac{2015}{255,372 + 0,5556(1,8T_R + 32)} \right) \quad (5.5)$$

Οι ερευνητές ισχυρίστηκαν, σε περίπτωση απουσίας πειραματικών δεδομένων, το EVP μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμήσει την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας, αν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα είναι στο επιθυμητό εύρος. Επιπλέον, η εκτίμηση αυτή μπορεί να είναι αρκετά ακριβής σε περίπτωση εξέτασης αργού πετρελαίου (dead oil) και σε περίπτωση εξέτασης πετρελαίων με διαλυμένο αέριο, μπορεί να χρειάζεται η χρήση περιθωρίου ασφαλείας της τάξης των 200-300 psia.

Η εκτίμηση αυτή δεν διαφέρει ιδιαίτερα από τις ελάχιστες πιέσεις αναμιξιμότητας που προήλθαν από τη χρήση των συσχετίσεων των Yelliq και Metcalfe και των Holm και Josendal, μέχρι τη θερμοκρασία των 49 °C, όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 5.16**.

Η χρήση του EVP δεν λαμβάνει υπόψη τη σύσταση του πετρελαίου, η οποία μπορεί να επηρεάσει την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας και για το λόγο αυτό οι Orr και Jensen την θεωρούν υπεραπλούστευση.

Τέλος, σε περίπτωση που η εκτιμώμενη ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας είναι μικρότερης του σημείου φυσαλίδας, τότε λαμβάνεται το σημείο φυσαλίδας ως MMP.



Διάγραμμα 5.16: Σύγκριση της προεκβολής της τάσης ατμών του διοξειδίου του άνθρακα με άλλες συσχετίσεις της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (Orr & Jensen)

5.9 Sebastian et al (1985)

Ο Sebastian και οι συνεργάτες του, το 1985, ανέπτυξαν μια συσχέτιση για εισπίεση μίγματος αερίων με διοξείδιο του άνθρακα σε ταμειυτήρες πετρελαίου. Με βάση τη προσέγγισή τους, το μίγμα μπορεί να περιλαμβάνει, εκτός από το διοξείδιο του άνθρακα, άλλα συστατικά σε ποσοστό έως και 55%, όπως μεθάνιο, άζωτο έως ενδιάμεσους υδρογονάνθρακες (αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο και υδρόθειο).

Όπως φαίνεται στη **σχέση 5.6**, οι ερευνητές συσχέτισαν την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας του καθαρού διοξειδίου του άνθρακα, με την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας του μίγματος αερίων με διοξείδιο του άνθρακα. Χρησιμοποίησαν σαν μοναδική παράμετρο στη συσχέτιση τη ψευδοκρίσιμη θερμοκρασία του εισπιεζόμενου αερίου (T_{CM}) (Sebastian et al, 1985).

$$\frac{MMP_{impure\ CO_2}}{MMP_{pure\ CO_2}} = 1,0 - 2,13 \times 10^{-2}(T_{CM} - 304,2) + 2,51 \times 10^{-4}(T_{CM} - 304,2)^2 - 2,35 \times 10^{-7}(T_{CM} - 304,2)^3 \quad (5.6)$$

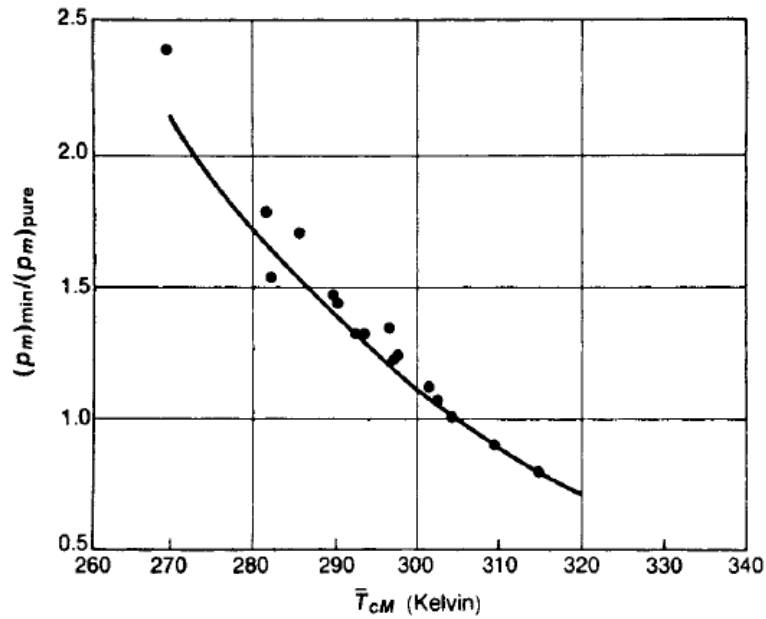
όπου $T_{CM} = \sum_{i=1}^n x_i \times T_{Ci}$, x_i το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στο εισπνεζόμενο αέριο, T_{Ci} η κρίσιμη θερμοκρασία του συστατικού i στο εισπνεζόμενο αέριο, $MMP_{\text{impure CO}_2}$ η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας του εισπνεζόμενου μίγματος με διοξείδιο του άνθρακα με το πετρέλαιο του ταμιευτήρα, $MMP_{\text{pure CO}_2}$ η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας του εισπνεζόμενου καθαρού διοξειδίου του άνθρακα με το πετρέλαιο του ταμιευτήρα.

Η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας του καθαρού διοξειδίου του άνθρακα ($MMP_{\text{pure CO}_2}$) υπολογίζεται με την συσχέτιση των Yellig και Metcalfe. Οι κρίσιμες θερμοκρασίες των αερίων φαίνονται στον **πίνακα 5.3**. Έκαναν τροποποίηση της θερμοκρασίας του υδρόθειου, από 373 σε 325 °K, για να υπάρχει ταύτιση με τα πειραματικά δεδομένα. Στο **διάγραμμα 5.17**, φαίνονται με κουκκίδες τα πειραματικά δεδομένα και η γραμμή αναπαριστά το ταίριασμα με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων της **σχέσης 5.6**.

Πίνακας 5.3: Κρίσιμες θερμοκρασίες αερίων

Gas	T_c (K)
Hydrogen	33.2
Nitrogen	126.2
Oxygen	154.6
Carbon monoxide	132.9
Methane	190.6
Carbon dioxide	304.2
Ethane	305.2
Hydrogen sulfide	325.0*
Propane	369.8
Butane	425.2
i-Butane	408.1
n-Pentane	469.6
i-Pentane	433.8
n-Heptane	507.4

*Reduced from actual.



Διάγραμμα 5.17: Ταίριασμα της συσχέτισης με τα πειραματικά δεδομένα (Sebastian et al)

Οι ερευνητές σχολίασαν στην εργασία τους, ότι παρόλο που η συσχέτιση για το μη καθαρό εισπνεζόμενο διοξείδιο του άνθρακα του Alston και των συνεργατών του (παρουσιάζεται στη συνέχεια) είναι παρόμοια με τη δικιά τους, πιστεύουν ότι η παράμετρος της συσχέτισης τους είναι καλύτερη (T_{cM}).

5.10 Alston et al (1985)

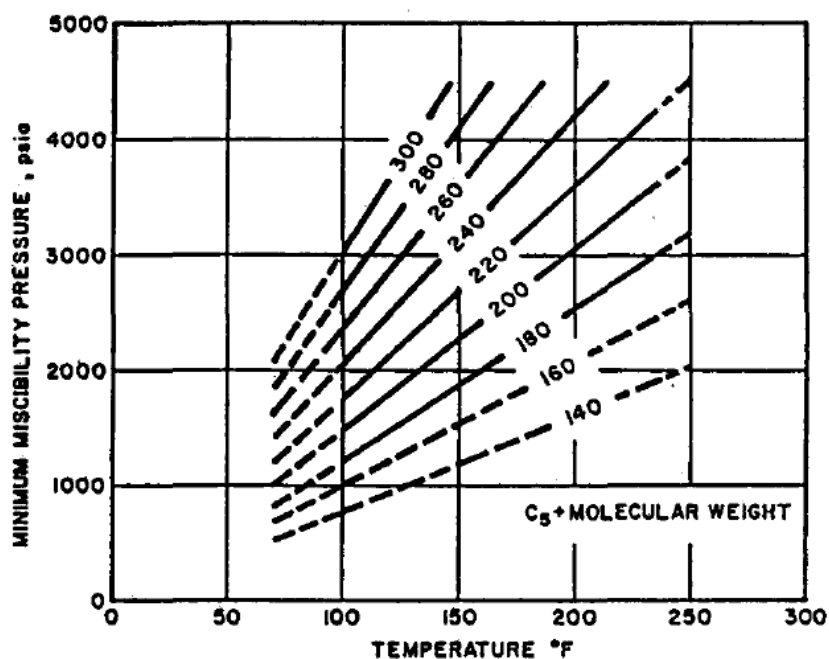
Ο Alston και οι συνεργάτες του, το 1985, ανέπτυξαν μια συσχέτιση, για εισπίεση καθαρού διοξειδίου του άνθρακα και μη, για την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας. Συσχέτισαν την αναμιξιμότητα με τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα, το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{5+} του πετρελαίου, τα γραμμομοριακά κλάσματα των πτητικών συστατικών του πετρελαίου, τα γραμμομοριακά κλάσματα των ενδιαμέσων συστατικών του πετρελαίου και τη σύσταση του εισπνεζόμενου αερίου. Η **σχέση 5.7** εκτιμά τη ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας για εισπίεση καθαρού διοξειδίου του άνθρακα, ή χρησιμοποιείται με τον συντελεστή διόρθωσης F_{imp} για την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας με μη καθαρό εισπνεζόμενο διοξείδιο του άνθρακα (Alston et al, 1985).

$$MMP = 8,78 \times 10^{-4} (T_R)^{1,06} (M_{C5+})^{1,78} \left(\frac{X_{vol}}{X_{int}} \right)^{0,136} \quad (5.7)$$

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

όπου MMP η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας, T_R θερμοκρασία ταμιευτήρα σε $^{\circ}\text{F}$, M_{C5+} μοριακό βάρος του κλάσματος C_{5+} , $\frac{x_{vol}}{x_{int}}$ λόγος των γραμμομοριακών κλασμάτων των πτητικών και των ενδιάμεσων συστατικών του πετρελαίου. Πτητικά θεωρούνται από τους ερευνητές το μεθάνιο και το άζωτο (C_1 και N_2), ενώ ως ενδιάμεσα το αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και το υδρόθειο (C_2 , C_3 , C_4 , CO_2 και H_2S). Αν το σημείο φυσαλίδας είναι μικρότερο από 0,345 MPa, τότε στη **σχέση 5.7**, δεν λαμβάνεται υπόψη ο τελευταίος όρος $\left(\frac{x_{vol}}{x_{int}}\right)^{0,136}$.

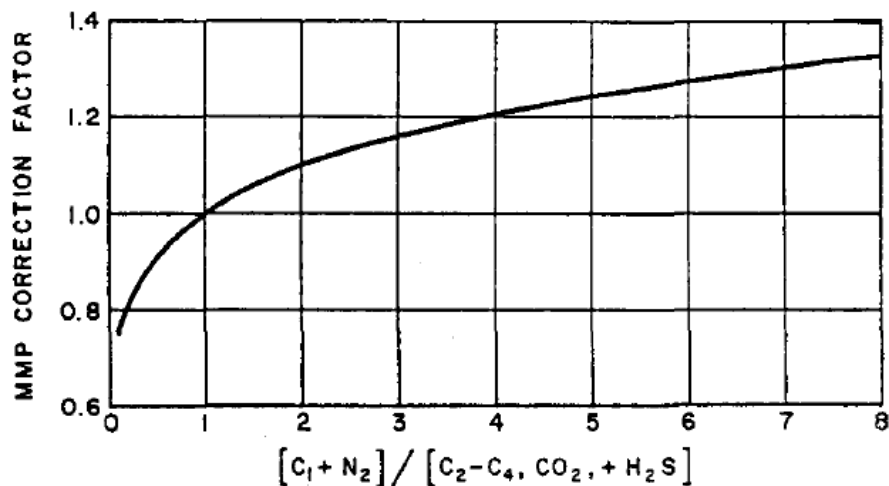
Αντί της χρήσης της **σχέσης 5.7** για την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας, μπορεί να χρησιμοποιηθούν τα **διαγράμματα 5.18** και **5.19**. Στο **διάγραμμα 5.18** φαίνεται η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας για εισπνεζόμενο διοξείδιο του άνθρακα ως συνάρτηση του μοριακού βάρους του κλάσματος C_{5+} και της θερμοκρασίας του ταμιευτήρα.



Διάγραμμα 5.18: Σχέση MMP- $T_{\text{reservoir}}$ - MW_{C5+} , για καθαρό CO_2 (Alston et al)

Στο **διάγραμμα 5.19**, φαίνεται ο συντελεστής διόρθωσης της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας, για την παρουσία πτητικών και ενδιάμεσων κλασμάτων στο πετρέλαιο.

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας



Διάγραμμα 5.19: Συντελεστής διόρθωσης του MMP, για καθαρό CO₂ (Alston et al)

Για μη καθαρό εισπνεζόμενο διοξείδιο του άνθρακα σε ταμιευτήρα πετρελαίου, χρειάζεται να πολλαπλασιαστεί η εκτίμηση της **σχέσης 5.7** με το συντελεστής διόρθωσης F_{imp} , όπως φαίνεται στη **σχέση 5.8**.

$$MMP_{imp} = MMP \times F_{imp} \quad (5.8)$$

όπου MMP_{imp} η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με εισπνοή μη καθαρού διοξειδίου του άνθρακα, MMP η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με εισπνοή καθαρού διοξειδίου του άνθρακα, F_{imp} ο συντελεστής διόρθωσης με την ακόλουθη μορφή:

$$F_{imp} = (87,8 / T_{cm})^{1,935 \times 87,8 / T_{cm}}$$

όπου F_{imp} ο συντελεστής διόρθωσης, $T_{cm} = \sum_{i=1}^n w_i T_{ci} - 459,7$ η ψευδοκρίσιμη θερμοκρασία του εισπνεζόμενου αερίου με χρήση κλάσματος μάζας του κάθε συστατικού σε °F, w_i το κλάσμα μάζας του συστατικού i , T_{ci} η κρίσιμη θερμοκρασία του κάθε συστατικού του εισπνεζόμενου αερίου σε °R. Οι κρίσιμες θερμοκρασίες του υδροθείου και του διοξειδίου του άνθρακα τροποποιήθηκαν για τη χρήση στην συγκεκριμένη συσχέτιση στους 585 °R (347,6 °K ή 51,67 °C).

Έχει αξία να σημειωθεί ότι οι ερευνητές υποστηρίζουν ότι το ποσοστιαίο όριο αζώτου στην εισπνοή μη καθαρού διοξειδίου του άνθρακα χρειάζεται να είναι μικρότερο από 8%, ώστε η σχέση να εκτιμήσει την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας. Επιπλέον, ο

συντελεστής διόρθωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τη δικιά τους συσχέτιση για την εκτίμηση ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας, αλλά υποστηρίζουν ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιαδήποτε συσχέτιση που αφορά την εισπίεση καθαρού διοξειδίου του άνθρακα, για να εκτιμηθεί τελικά η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας για μη καθαρά εισπιεζόμενο διοξείδιο του άνθρακα.

Τέλος, εάν η εκτιμώμενη ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας είναι μικρότερη από το σημείο φυσαλίδας, τότε λαμβάνεται ως ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας το σημείο φυσαλίδας.

5.11 Glaso (1985)

Ο Glaso, το 1985, ανέπτυξε συσχετίσεις για την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας με εισπίεση αέριων υδρογονανθράκων, διοξείδιο το άνθρακα και αζώτου. Οι μαθηματικές εξισώσεις των συσχετίσεων προήλθαν από τις γραφήματα του Benham και των συνεργατών του και είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας του ταμιευτήρα, του μοριακού βάρους του κλάσματος C_{7+} του πετρελαίου, του γραμμομοριακού ποσοστού του μεθανίου στο εισπιεζόμενο αέριο και του μοριακού βάρους των ενδιαμέσων συστατικών (C_2-C_6) στο εισπιεζόμενο αέριο. Το διοξείδιο του άνθρακα και το άζωτο παρουσιάζεται στις συσχετίσεις με ανάλογο μίγμα του μεθανίου/ προπανίου και μεθανίου/αιθανίου, αντίστοιχα (Glaso, 1985).

5.11.1 Εισπίεση αέριων υδρογονανθράκων

Οι συσχετίσεις που ανέπτυξε ο Glaso για την εισπίεση αέριων υδρογονανθράκων σε ταμιευτήρα πετρελαίου είναι οι **σχέσεις 5.9, 5.10 και 5.11**, για $x=34$, $x=44$ και $x=54$ αντίστοιχα.

$$MMP_{x=34} = 6,329 - 25,410y - (46,745 - 0,185y)z + (1,127 \times 10^{-12}y^{5,258}e^{319,8zy^{-1,703}})T \quad (5.9)$$

$$MMP_{x=44} = 5,503 - 19,238y - (80,913 - 0,273y)z + (1,700 \times 10^{-9}y^{3,730}e^{13,567zy^{-1,508}})T \quad (5.10)$$

$$MMP_{x=54} = 7,437 - 25,703 - (73,515 - 0,214y)z + (4,920 \times 10^{-14}y^{5,520}e^{21,706zy^{-1,109}})T \quad (5.11)$$

όπου x το μοριακό βάρος των C₂-C₆ στο εισπνεζόμενο αέριο σε kg/kmol, $y = \left(\frac{2,622}{\gamma_{0,C7+} - 0,846} \right)^{6,588}$ το διορθωμένο μοριακό βάρος του κλάσματος C₇₊ σε stock tank συνθήκες, z το γραμμομοριακό ποσοστό το μεθανίου στο εισπνεζόμενο αέριο και T η θερμοκρασία του ταμιευτήρα σε °F.

Χρήση παρεμβολής γίνεται όταν υπάρχουν διαφορετικά μοριακά βάρη από 34, 44, 54 g/mol των C₂-C₆ στο εισπνεζόμενο αέριο.

5.11.2 Εισπίεση με διοξείδιο του άνθρακα

Η πίεση που απαιτείται για την επίτευξη αναμιξιμότητας με το διοξείδιο του άνθρακα είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτήν με εισπίεση αζώτου ή φυσικού αερίου. Ο Glaso ανέπτυξε τις **σχέσεις 5.12** (για F_R>18) και **5.13** (για F_R<18), για εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα.

$$MMP_{F_R>18} = 810 - 3,404M_{C7+} + \left(1,7 \times 10^{-9}M_{C7+}^{3,73}e^{786,8M_{C7+}^{-1,058}} \right) T \quad (5.12)$$

$$MMP_{F_R<18} = 2947,9 - 3,404M_{C7+} + \left(1,7 \times 10^{-9}M_{C7+}^{3,73}e^{768,8M_{C7+}^{-1,058}} \right) T - 121,2F_R \quad (5.13)$$

Όπου F_R το γραμμομοριακό ποσοστό (% mol) των ενδιαμέσων (C₂-C₆) στο πετρέλαιο του ταμιευτήρα.

5.11.3 Εισπίεση αζώτου

Η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας ως αποτέλεσμα της εισπίεσης μίγματος αέριων υδρογονανθράκων ή διοξειδίου του άνθρακα, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γιατί η διαλυτότητα τους στο πετρέλαιο μειώνεται. Αντίθετα, η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με εισπίεση αζώτου, μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας για ελαφριά ρευστά ταμιευτήρα. Για το λόγο αυτό, η επίδραση της θερμοκρασίας στην ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με εισπίεση αζώτου σχετίζεται με

το API. Η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας σε σχετικά βαριά πετρέλαια, αλλά η επίδραση της θερμοκρασίας είναι λιγότερο σαφής.

Ο Glaso ανέπτυξε συσχετίσεις, **σχέσεις 5.14, 5.15, 5.16** για εισπίεση αζώτου σε ταμειυτήρα πετρελαίου, που βασίζονται στο ταίριασμα με τις καμπύλες του Benham και των συνεργατών του για εισπίεση μίγματος υδρογονανθράκων. Η αναλογία υδρογονανθράκων που είναι ισοδύναμη με το άζωτο, είναι 72 mol % μεθάνιο και 28 mol % αιθάνιο. Οι **σχέσεις 5.14** (για $M_{C7+} > 160$) και **5.15** (για $M_{C7+} < 160$) αναπτύχθηκαν επειδή η θερμοκρασία επιδρά στην ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας σε πετρέλαια με μεγαλύτερο και μικρότερο μοριακό βάρος από 160.

$$\begin{aligned} MMP_{M_{C7+} > 160} = & 6364 - 12,09M_{C7+} \\ & + \left(1,127 \times 10^{-12} M_{C7+}^{5,258} e^{23025M_{C7+}^{-1,703}} - 20,8 \right) T \end{aligned} \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned} MMP_{M_{C7+} < 160} = & 7695,1 - 12,09M_{C7+} \\ & + \left(1,127 \times 10^{-12} M_{C7+}^{5,258} e^{23025M_{C7+}^{-1,703}} - 39,77 \right) T \end{aligned} \quad (5.15)$$

Ο Glaso δεν βρήκε κάποια επιρροή του ενδιάμεσου κλάσματος (C_2-C_6) του πετρελαίου στην ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με εισπίεση αζώτου, αν το γραμμομοριακό ποσοστό των ενδιάμεσων ξεπερνά το 28 mol %. Αν το ποσοστό είναι μικρότερο από 28 mol %, τότε γίνεται χρήση της **σχέσης 5.16**.

$$\begin{aligned} MMP_{F_R < 28} = & 9364 - 12,09M_{C7+} \\ & + \left(1,127 \times 10^{-12} M_{C7+}^{5,258} e^{23025M_{C7+}^{-1,703}} - 20,8 \right) T - 99,3F_R \end{aligned} \quad (5.16)$$

5.12 Firoozabadi & Aziz (1986)

Οι Firoozabadi και Aziz, το 1986, ανέπτυξαν μια γενικευμένη συσχέτιση, **σχέση 5.17**, για την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας με εισπίεση αζώτου και ελαφρών υδρογονανθράκων. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν είναι η

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

συγκέντρωση των ενδιάμεσων συστατικών (C_2 - C_5 , CO_2 και H_2S) του πετρελαίου, η θερμοκρασία του ταμιευτήρα και το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{7+} (Firoozabadi et al, 1986).

$$MMP = 9433 - 188(10^3)F + 1430(10^3)F^2 \quad (5.17)$$

$$\mu F = \frac{x_{C_2-C_5} + x_{CO_2} + x_{H_2S}}{M_{C_{7+}} T^{0,25}}$$

όπου MMP η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας σε psi, x η συγκέντρωση των ενδιάμεσων συστατικών (% mol) στο πετρέλαιο, T η θερμοκρασία του ταμιευτήρα σε °F, $M_{C_{7+}}$ το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{7+} .

Ο Conrard, το 1987, επισήμανε ότι οι περισσότερες συσχετίσεις με εισπνεζόμενο άζωτο και αέριους ελαφριούς υδρογονάνθρακες, υπερεκτιμούν την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας, συγκριτικά με την πειραματική εκτίμηση. Απέδωσε την διαφοροποίηση στη διαφορά μεταξύ της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας και της πίεσης κορεσμού και πρότεινε τη **σχέση 5.18**, για να βελτιώσει την συσχέτιση των Firoozabadi και Aziz.

$$MMP = 0,6909(MMP)_{F-A} + 0,3091P_b \quad (5.18)$$

όπου MMP η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας σε psi, $(MMP)_{F-A}$ η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας όπως εκτιμάται από την συσχέτιση των Firoozabadi και Aziz σε psi, P_b το σημείο φυσαλίδας σε psi.

5.13 Orr & Silva (1987)

Οι Orr και Silva, το 1987, ανέπτυξαν μεθοδολογία για την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας με εισπίεση καθαρού και μη διοξειδίου του άνθρακα σε ταμιευτήρες πετρελαίου, βασισμένη στη συσχέτιση των Holm και Josendal. Η μοναδική παράμετρος που χρειάζεται στην συσχέτιση είναι η κατανομή των υδρογονανθράκων, σύμφωνα με τον αριθμό των ανθράκων που έχει ο κάθε ένας στο μόριο του, η οποία μπορεί να αποκτηθεί με χρήση χρωματογραφία. Οι ερευνητές εισήγαγαν τη παράμετρο σταθμισμένης σύστασης, F, βασισμένη στο συντελεστή K_i , των συστατικών C_2 - C_{37} (Orr et al, 1987).

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Η μεθοδολογία ακολουθεί τα επόμενα βήματα:

1. Από τη χρωματογραφία, παραλείπεται το μεθάνιο και όλα τα συστατικά που δεν είναι υδρογονάνθρακες (CO_2 , N_2 και H_2S) από τη σύσταση του πετρελαίου. Στη συνέχεια, γίνεται κανονικοποίηση του βάρους των κλασμάτων του πετρελαίου:

$$w_{iC2+} = \frac{w_i}{\sum_{i=2}^{37} w_i}$$

όπου w_i το κλάσμα βάρους του κάθε συστατικού υδρογονάνθρακα, με i τον αριθμό των ανθράκων στην αλυσίδα του κάθε μορίου, χωρίς να υπολογίζονται τα C_1 , N_2 , CO_2 , H_2S και οποιοδήποτε άλλο συστατικό δεν είναι υδρογονάνθρακας.

2. Εκτίμηση του συντελεστή K_i για κάθε συστατικό στο πετρέλαιο, C_2 - C_{37} :

$$\log(K_i) = 0,761 - 0,04175C_i$$

όπου C_i ο αριθμός των ατόμων άνθρακα του συστατικού i

3. Εκτίμηση της παραμέτρου σταθμισμένης σύστασης, F :

$$F = \sum_{i=2}^{37} K_i w_{iC2+}$$

4. Εκτίμηση της πυκνότητας του διοξειδίου του άνθρακα, ώστε να επιτευχθεί η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας:

$$\rho_{\text{MMP}} = 1.189 - 0.542F, \text{ για } F < 1,467$$

$$\rho_{\text{MMP}} = 0,42, \text{ για } F > 1,467$$

5. Με δεδομένη τη θερμοκρασία του ταμειυτήρα, σε $^{\circ}\text{F}$, και την πυκνότητα του διοξειδίου του άνθρακα του βήματος 4, σε g/cm^3 , γίνεται χρήση του **πίνακα 5.4**, για την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας, σε psi .

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Πίνακας 5.4: Πυκνότητα CO₂ σε συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης, για εκτίμηση της MMP, Orr & Silva (Ahmed)

Temperature (°F)	CO ₂ Density (g/cm ³), Pressure (psi)							
	362.594	725.189	1087.78	1450.38	2175.57	2900.75	3625.94	4351.13
68	0.0527	0.1423	0.81	0.855	0.901	0.9335	0.96	0.9832
86	0.0499	0.1251	0.655	0.782	0.85	0.8887	0.919	0.946
104	0.0476	0.1135	0.2305	0.638	0.785	0.8415	0.8771	0.9077
122	0.0456	0.1052	0.1932	0.3901	0.705	0.7855	0.8347	0.8687
140	0.0437	0.0984	0.1726	0.2868	0.604	0.724	0.7889	0.8292
158	0.0421	0.093	0.1584	0.2478	0.504	0.6605	0.7379	0.7882
176	0.0406	0.0883	0.1469	0.2215	0.43	0.5935	0.6872	0.7466
194	0.0391	0.0845	0.1381	0.2019	0.373	0.5325	0.6359	0.704
212	0.0378	0.081	0.1305	0.1877	0.333	0.4815	0.588	0.663
230	0.0366	0.0778	0.1239	0.1765	0.304	0.4378	0.5443	0.623
248	0.0354	0.0749	0.1187	0.1673	0.28	0.4015	0.5053	0.5855
266	0.0344	0.0722	0.1141	0.1595	0.262	0.3718	0.4718	0.5517
284	0.0334	0.0697	0.1094	0.1525	0.2465	0.347	0.4419	0.52
302	0.0325	0.0674	0.1054	0.1461	0.2337	0.3267	0.4151	0.4925
320	0.0316	0.0653	0.1018	0.1403	0.2229	0.3089	0.3918	0.468

Σε περίπτωση που το εισπνεζόμενο αέριο δεν είναι καθαρό διοξείδιο του άνθρακα, τότε θα πρέπει να εκτιμηθεί η πίεση που πρέπει να ασκηθεί στο εισπνεζόμενο αέριο μίγμα ώστε να δώσει πυκνότητα ίδια με αυτή που υπολογίστηκε παραπάνω με τις εξισώσεις της ρ_{MMP}.

Τέλος, αν η εκτιμώμενη ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας είναι μικρότερη από το σημείο φυσαλίδας, τότε η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας λαμβάνεται ίση με το σημείο φυσαλίδας. Για πετρέλαια που περιέχουν σημαντική ποσότητα διαλυμένου αερίου και αν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα είναι μεγαλύτερη από 88 °C η εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας είναι αβέβαιη.

5.14 Eakin & Mitch (1988)

Οι Eakin και Mitch, το 1988, ανέπτυξαν συσχέτιση, **σχέση 5.19**, για εισπίεση μη καθαρού διοξειδίου του άνθρακα σε ταμιευτήρα πετρελαίου με απώτερο σκοπό την εφαρμογή της στην εισπίεση flue gas. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται είναι η σύσταση του εισπνεζόμενου αερίου (χωρίς να λαμβάνονται υπόψη κάποια συστατικά όπως το SO₂ και το O₂), το μοριακό βάρος του κλάσματος C₇₊ του πετρελαίου και η ψευδοανηγμένη θερμοκρασία (Eakin et al, 1988).

$$\begin{aligned}
 \ln P_r &= \ln(MMP/P_c) \\
 &= (0,1697 - 0,06912/T_r)y_{C1}(MW_{C7+})^{1/2} + [2,3865 \\
 &\quad - 0,005955(MW_{C7+})/T_r]y_{C2+} + (0,1776 \\
 &\quad - 0,01023/T_r)y_{N2}(MW_{C7+})^{1/2} + [0,01221(MW_{C7+}) \\
 &\quad - 0,0005899(MW_{C7+})^{3/2}/T_r]y_{CO2} \\
 &\quad + [101,429/(MW_{C7+}) + 0,003750(MW_{C7+})/T_r]y_{H2S}
 \end{aligned} \tag{5.19}$$

όπου MMP η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας, P_r η ψευδοανηγμένη πίεση του εισπνεζόμενου αερίου, P_c η ψευδοκρίσιμη πίεση του εισπνεζόμενου αερίου, T_r η ψευδοανηγμένη θερμοκρασία του εισπνεζόμενου αερίου, y το γραμμομοριακό κλάσμα των συστατικών των δεικτών στο εισπνεζόμενο αέριο και MW_{C7+} το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{7+} του πετρελαίου.

5.15 Hudgin et al (1990)

Ο Hudgin και οι συνεργάτες του, το 1990, ανέπτυξαν συσχέτιση, **σχέση 5.20**, για εισπίεση αζώτου σε ταμιευτήρα πετρελαίου, μετά από εργαστηριακή μελέτη. Σχολίασαν ότι η σύσταση του ρευστού του ταμιευτήρα και ειδικά οι ποσότητες των C_1 - C_5 κλασμάτων στη πετρελαϊκή φάση είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας (Hudgin et al, 1990).

$$MMP = 5568e^{R1} + 3641e^{R2} \tag{5.20}$$

$$\mu e R1 = \frac{-792,06x_{C2-C5}}{M_{C7+}T^{0,25}}, R2 = \frac{-2,158(10)^6(C_1)^{5,632}}{M_{C7+}T^{0,25}}$$

όπου MMP η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας, T η θερμοκρασία σε $^{\circ}F$, x_{C2-C5} το γραμμομοριακό κλάσμα του κλάσματος C_2 - C_5 , % mol.

5.16 Sebastian & Lawrence (1992)

Ο Sebastian και ο Lawrence, το 1992, ανέπτυξαν συσχέτιση, **σχέση 5.21**, για εισπίεση αζώτου σε ταμιευτήρα πετρελαίου. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν είναι το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{7+} στο πετρέλαιο, το γραμμομοριακό κλάσμα του μεθανίου στο πετρέλαιο, των ενδιάμεσων συστατικών (C_2 - C_6) στο πετρέλαιο, του

διοξειδίου του άνθρακα στο πετρέλαιο και τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα (Sebastian et al, 1992).

$$MMP_{N_2} = 4603 - \left(\frac{3283x_{C1}T - 4,776(x_{C1})^2T^2 + 4,008x_mT^2}{M_{C7+}} \right) + 2,05M_{C7+} + 7,541T \quad (5.21)$$

όπου MMP_{N_2} η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας, M_{C7+} το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{7+} του πετρελαίου, x_{C1} το γραμμομοριακό κλάσμα του μεθανίου στο πετρέλαιο, x_m το γραμμομοριακό κλάσμα των C_2-C_6 και CO_2 του πετρελαίου και T η θερμοκρασία του ταμιευτήρα σε °R.

5.17 Yuan et al (2005)

Ο Yuan και οι συνεργάτες του, το 2005, ανέπτυξαν συσχετίσεις για την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας για εισπίεση καθαρού και μη διοξειδίου του άνθρακα σε ταμιευτήρα πετρελαίου (Yuan et al, 2005).

5.17.1 Εισπίεση καθαρού CO_2

Η συσχέτιση, **σχέση 5.22**, για εισπίεση καθαρού διοξειδίου του άνθρακα βασίστηκε σε 41 πειράματα εκτίμησης ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας με χρήση slim tube. Οι παράμετροι είναι το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{7+} , το συνολικό γραμμομοριακό ποσοστό των C_2-C_6 και τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα.

$$MMP_{pure} = \alpha_1 + \alpha_2M_{C7+} + \alpha_3P_{C2-6} + \left(\alpha_4 + \alpha_5M_{C7+} + \alpha_6 \frac{P_{C2-6}}{M_{C7+}^2} \right) T + (\alpha_7 + \alpha_8M_{C7+} + \alpha_9M_{C7+}^2 + \alpha_{10}P_{C2-6})T^2 \quad (5.22)$$

όπου MMP_{pure} η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας για εισπίεση με καθαρό διοξείδιο του άνθρακα, οι συντελεστές $\alpha_1-\alpha_{10}$ φαίνονται στον **πίνακα 5.5**, M_{C7+} το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{7+} , P_{C2-6} το συνολικό γραμμομοριακό ποσοστό των C_2-C_6 , T η θερμοκρασία του ταμιευτήρα.

Πίνακας 5.5: Συντελεστές της συσχέτισης Yuan et al, για καθαρό CO₂ (Ahmed)

$$\begin{array}{ll} a_1 = -1463.4 & a_6 = 8166.1 \\ a_2 = 6.612 & a_7 = -0.12258 \\ a_3 = -44.979 & a_8 = 0.0012283 \\ a_4 = 21.39 & a_9 = -4.052(10^{-6}) \\ a_5 = 0.11667 & a_{10} = -9.2577(10^{-4}) \end{array}$$

Το εύρος των εμπλεκόμενων παραμέτρων στα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη της συσχέτισης, άρα και το εύρος για το οποίο είναι εφαρμόσιμη η συσχέτιση είναι: $M_{C7+}=139-319$ g/mol, $P_{C2-6}=2-40.3\%$ και $T=71-300$ °F.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της συσχέτισης, είναι το εύρος της θερμοκρασίας, καθώς παρέχει τη δυνατότητα εκτίμησης σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ταμειυτήρα (300 °F).

5.17.2 Εισπίεση μη καθαρού CO₂

Ο Yuan και οι συνεργάτες του, ανέπτυξαν και συσχέτιση για εισπίεση μίγματος διοξειδίου του άνθρακα με μεθάνιο, μέχρι 40 mole % CH₄, και φαίνεται στη **σχέση 5.23**.

$$\frac{MMP_{imp}}{MMP_{pure}} = 1 + m(P_{CO_2} - 100) \quad (5.23)$$

όπου MMP_{impure} η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας του εισπιεζόμενου μίγματος διοξειδίου του άνθρακα με μεθάνιο, P_{CO_2} το γραμμομοριακό ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα στο εισπιεζόμενο αέριο, όπου m:

$$m = \alpha_1 + \alpha_2 M_{C7+} + \alpha_3 P_{C2-6} + \left(\alpha_4 + \alpha_5 M_{C7+} + \alpha_6 \frac{P_{C2-6}}{M_{C7+}^2} \right) T + (\alpha_7 + \alpha_8 M_{C7+} + \alpha_9 M_{C7+}^2 + \alpha_{10} P_{C2-6}) T^2$$

όπου α_1 - α_{10} οι συντελεστές που φαίνονται στον **πίνακα 5.6**.

Πίνακας 5.6: Συντελεστές του m, του Yuan et al (Ahmed)

$a_1 = -0.065996$	$a_6 = -0.027344$
$a_2 = -1.524(10^{-4})$	$a_7 = -2.6953(10^{-6})$
$a_3 = 0.0013807$	$a_8 = 1.7279(10^{-8})$
$a_4 = 6.2384(10^{-4})$	$a_9 = -43.1436(10^{-11})$
$a_5 = -6.7725(10^{-7})$	$a_{10} = -1.9566(10^{-8})$

5.18 Emera & Sarma (2005, 2007)

Οι Emera και Sarma, το 2005 και το 2007, ανέπτυξαν συσχετίσεις για την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας με εισπίεση καθαρού και μη διοξειδίου του άνθρακα, βασισμένη σε γενετικό αλγόριθμο. Οι ερευνητές υποστηρίζουν ότι είναι μια τεχνική τεχνητής νοημοσύνης (Emera et al, 2005 και Saini, 2019).

5.18.1 Εισπίεση καθαρού CO₂

Η συσχέτιση, **σχέση 5.24**, έχει παραμέτρους τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα, το μοριακό βάρος του κλάσματος C₅₊ στο πετρέλαιο, και το λόγο των συγκεντρώσεων των πτητικών συστατικών (C₁ και N₂) προς αυτές των ενδιάμεσων συστατικών στο πετρέλαιο (C₂-C₄, H₂S και CO₂).

$$\begin{aligned} \text{MMP} = 5,0093 \times 10^{-5} \times (1,8T_R + 32)^{1,164} \times (\text{MW}_{\text{C}_{5+}})^{1,2785} \\ \times \left(\frac{\text{Volatiles}}{\text{Interm.}} \right)^{1,2785} \end{aligned} \quad (5.24)$$

όπου η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας σε MPa, T_R η θερμοκρασία του ταμιευτήρα σε °C, $\frac{\text{Volatiles}}{\text{Interm.}}$ ο λόγος των γραμμομοριακών κλασμάτων των πτητικών προς των ενδιάμεσων συστατικών στο πετρέλαιο, MW_{C₅₊} το μοριακό βάρος του κλάσματος C₅₊.

Η **σχέση 5.24** τροποποιείται σε δύο περιπτώσεις:

1. Αν το σημείο φυσαλίδας του πετρελαίου του ταμιευτήρα είναι μικρότερο από 0,345MPa, τότε χρησιμοποιείται η **σχέση 5.25**.

$$\text{MMP} = 5,0093 \times 10^{-5} \times (1,8T_R + 32)^{1,164} \times (\text{MW}_{\text{C}_{5+}})^{1,2785} \quad (5.25)$$

2. Αν η εκτιμώμενη ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας είναι μικρότερη του σημείου φυσαλίδας, τότε λαμβάνεται ως ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας το σημείο φυσαλίδας

5.18.2 Εισπίεση μη καθαρού CO₂

Η συσχέτιση φαίνεται στη σχέση 5.26.

$$\begin{aligned} \frac{P_{r,flue\ gas}}{P_{r,CO_2}} = & 6.606 - 29.69 \times \left(\frac{1.8T_{CW} + 32}{1.8T_{C,CO_2} + 32} \right) + 109.5 \\ & \times \left(\frac{1.8T_{CW} + 32}{11.8T_{C,CO_2} + 32} \right)^2 - 213.363 \times \left(\frac{1.8T_{CW} + 32}{11.8T_{C,CO_2} + 32} \right)^3 \\ & + 208.366 \times \left(\frac{1.8T_{CW} + 32}{11.8T_{C,CO_2} + 32} \right)^4 \\ & - 98.46 \times \left(\frac{1.8T_{CW} + 32}{11.8T_{C,CO_2} + 32} \right)^5 + 18.009 \times \left(\frac{1.8T_{CW} + 32}{11.8T_{C,CO_2} + 32} \right)^6 \end{aligned} \quad (5.26)$$

όπου $P_{r,flue\ gas} = \frac{MMP_{flue\ gas}}{P_{CW}}$ η ανηγμένη ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας του εισπνεζόμενου αερίου, $P_{CW} = \sum_{i=1}^n w_i P_{Ci}$ μέση ψευδοκρίσιμη πίεση εισπνεζόμενου αερίου, $P_{r,CO_2} = \frac{MMP_{CO_2}}{P_{C,CO_2}}$ ανηγμένη ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας του CO₂, $T_{CW} = \sum_{i=1}^n MF_i w_i T_{Ci}$ μέση ψευδοκρίσιμη θερμοκρασία με χρήση του συντελεστή MF_i σε °C, $MMP_{flue\ gas}$ η ζητούμενη ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας του εισπνεζόμενου αερίου σε MPa, T_{C,CO_2} η κρίσιμη θερμοκρασία του καθαρού CO₂ σε °C, P_{Ci} η κρίσιμη πίεση του συστατικού i στο εισπνεζόμενο αέριο σε MPa, MMP_{CO_2} η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας του CO₂ σε MPa υπολογισμένη από την σχέση των Emera & Sarma για καθαρό CO₂ ή από πειραματικές διαδικασίες, P_{C,CO_2} η κρίσιμη πίεση του CO₂ σε MPa, T_{Ci} η κρίσιμη θερμοκρασία του συστατικού i στο εισπνεζόμενο αέριο σε °C, w_i το κλάσμα του συστατικού i στο εισπνεζόμενο αέριο, MF_i συντελεστής διόρθωσης όπως φαίνεται στον **πίνακα 5.7**.

Πίνακας 5.7 Τιμές συντελεστή διόρθωσης MF_i (Emera et al, 2007)

Components	MF_i
SO ₂	0.3
H ₂ S	0.59
CO ₂	1.0
C ₂	1.1
C ₁	1.6
N ₂	1.9
All other injected gas components	1.0

Τα όρια εφαρμογής της συσχέτισης φαίνονται στον **πίνακα 5.8**.

Πίνακας 5.8 Όρια εφαρμογής της συσχέτισης των Emera & Sarma για εισπίεση flue gas (Emera et al, 2007)

Variables	Data Range
Temperature, °C	40.8 – 112.2
MW _{C5+}	166.2 – 267.5
Volatiles, mole fraction	0 – 0.486
Intermediates, mole fraction	0.0131 – 0.403
T _{CW} , °C	-9.26 – 55.1
P _{CW} , MPa	5.27 – 8.1
Experimental CO ₂ -oil MMP, MPa	8.28 – 30.2
Experimental flue gas-oil MMP, MPa	6.55 – 34.01
Non-CO ₂ components	H ₂ S, N ₂ , SO _x , O ₂ and C ₁ -C ₄
Non-CO ₂ components, mole fraction	0.03 – 0.78
N ₂ , mole fraction	0 – 0.2
H ₂ S, mole fraction	0 – 0.5
SO _x , mole fraction	0 – 0.3

5.19 Shokir (2007)

Ο Shokir, το 2007, ανέπτυξε μια συσχέτιση, **σχέση 5.27**, για την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας με εισπίεση καθαρού και μη διοξειδίου του άνθρακα σε ταμειυτήρα πετρελαίου. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται είναι η θερμοκρασία του ταμειυτήρα, το γραμμομοριακό ποσοστό του κλάσματος των πτητικών συστατικών (C₁ και N₂, % mol) στο πετρέλαιο, το γραμμομοριακό ποσοστό του κλάσματος των ενδιάμεσων συστατικών (C₂-C₄, H₂S και CO₂, %mol) στο πετρέλαιο, το μοριακό βάρος του κλάσματος C₅₊ στο πετρέλαιο και το γραμμομοριακό κλάσμα

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

των συστατικών εκτός από διοξείδιο του άνθρακα (N_2 , C_1 , C_2 - C_4 και H_2S , %mol) στο εισπνεζόμενο αέριο (Shokir, 2007).

$$MMP = -0,068616z^3 + 0,31733z^2 + 4,9804z + 13,432 \quad (5.27)$$

όπου MMP η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας σε MPa, $z = \sum_{n=1}^8 (A3_n x_n^3 + A2_n x_n^2 + A1_n x_n + A0_n)$, οι τιμές των συντελεστών $A3_n$, $A2_n$, $A1_n$, $A0_n$ δίνονται ανάλογα με την παράμετρο x_n στον **πίνακα 5.7**, T_R η θερμοκρασία του ταμιευτήρα σε °C.

Πίνακας 5.9: Συντελεστές για τις παραμέτρους, Shokir

n		x	$A3$	$A2$	$A1$	$A0$
1	Oil components	T_R	2.3660E-06	-5.5996E-04	7.5340E-02	-2.9182E+00
2		Vol., %	-1.3721E-05	1.3644E-03	-7.9169E-03	-3.1227E-01
3		Interm., %	3.5551E-05	-2.7853E-03	4.2165E-02	-4.9485E-02
4		MW_{C5+}	-3.1604E-06	1.9860E-03	-3.9750E-01	2.5430E+01
5	Non- CO_2 components	C_1 , %	1.0753E-04	-2.4733E-03	7.0948E-02	-2.9651E-01
6		C_2 - C_4 , %	6.9446E-06	-7.9188E-05	-4.4917E-02	7.8383E-02
7		N_2 , %	0	3.7206E-03	1.9785E-01	-2.5014E-02
8		H_2S , %	3.9068E-06	-2.7719E-04	-8.9009E-03	1.2344E-01

Οι ερευνητές ισχυρίζονται ότι η συσχέτιση εκτιμά την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με ακρίβεια, με το χαμηλότερο μέσο σχετικό και μέσο απόλυτο σφάλμα μεταξύ των συσχετίσεων, για καθαρό και μη εισπνεζόμενο διοξείδιο του άνθρακα. Η σύγκριση έγινε για καθαρό διοξείδιο του άνθρακα με τη συσχέτιση των Emera & Sarma (2004), Alston et al (1985), Glaso (1985), Cronquist (1978), Lee (1974), Yellig & Metcalfe (1980). Για εισπίεση μη καθαρού διοξείδιο του άνθρακα έγινε σύγκριση με τη συσχέτιση των Emera & Sarma (2004), Sebastian et al (1985), Alston et al (1985), Dong (1999), Kovarik (1985), Eaking & Mitch (1988).

Η συσχέτιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί με γραμμομοριακό ποσοστό μεθανίου μέχρι 45,7 % mol και με γραμμομοριακό ποσοστό συστατικών εκτός από διοξείδιο του άνθρακα μέχρι 70% mol, στο εισπνεζόμενο αέριο.

Τέλος, η συσχέτιση είναι έγκυρη για συστατικά που περιέχονται στο εισπνεζόμενο διοξείδιο του άνθρακα, C_1 , N_2 , H_2S και C_2 - C_4 .

5.20 Li et al (2012)

Ο Li και οι συνεργάτες του, το 2012, ανέπτυξαν συσχέτιση, **σχέση 5.28**, για την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας με εισπίεση καθαρού διοξειδίου του άνθρακα, σε πετρέλαιο συνθηκών ταμιευτήρα (live oil) όσο και σε αργό πετρέλαιο που λαμβάνεται στην επιφάνεια μετά την απομάκρυνση του διαλυμένου αερίου (dead oil). Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται, είναι η θερμοκρασία του ταμιευτήρα, το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{7+} και τον γραμμομοριακό λόγο του κλάσματος των πτητικών συστατικών (C_1 και N_2) προς το κλάσμα των ενδιάμεσων συστατικών (C_2 - C_6 , CO_2 και H_2S) (Li et al, 2012 και Saini, 2019).

$$MMP = 7,30991 \times 10^{-5} \times [ln(1,8T_R + 32)]^{5,33647} \times (ln(MW_{C_{7+}}))^{2,08836} \times \left(1 + \frac{x_{VOL}}{x_{INT}}\right)^{0,201658} \quad (5.28)$$

όπου MMP η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας σε MPa, T_R η θερμοκρασία του ταμιευτήρα σε °C, x_{VOL} το γραμμομοριακό ποσοστό (% mol) των πτητικών συστατικών του πετρελαίου του ταμιευτήρα, x_{INT} το γραμμομοριακό ποσοστό (% mol) των ενδιάμεσων συστατικών στο πετρέλαιο του ταμιευτήρα.

Σύμφωνα με τους ερευνητές, η συσχέτιση είναι καταλληλότερη για εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας με εισπίεση καθαρό διοξείδιο του άνθρακα τόσο σε live όσο και σε dead πετρέλαια, από τις υπόλοιπες που υπάρχουν στην βιβλιογραφία όπως των Lee (1979), Yellig & Metcalfe (1980), Orr & Jensen (1984), Glaso (1985), Alson et al (1985), Yuan et al (2005), Emera & Sarma (2005), Shokir (2007). Επίσης, αναδεικνύει την μέτριας έντασης συνεισφορά του μοριακού βάρους του κλάσματος C_{7+} στην ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας, σε σχέση με τις υπόλοιπες συσχετίσεις που δίνουν αρκετή έμφαση στα μοριακά βάρη των κλασμάτων C_{5+} και C_{7+} .

Τέλος, η συσχέτιση των Li και των συνεργατών του, διορθώνει την ασυνέχεια η οποία υπάρχει στη συσχέτιση των Emera και Sarma στη εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας σε αργό πετρέλαιο. Σε αυτή την περίπτωση, η συσχέτιση των Emera και Sarma θα εκτιμήσει μηδενική ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας.

5.21 Zhang et al (2015)

Ο Zhang και οι συνεργάτες του, το 2015, ανέπτυξαν μια γενικευμένη συσχέτιση, τη **σχέση 5.29**, για τη εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας με καθαρό διοξείδιο του άνθρακα σε ταμιευτήρες πετρελαίου. Η συσχέτιση χρησιμοποιεί τέσσερις παραμέτρους, την θερμοκρασία του ταμιευτήρα, το σχετικό μοριακό βάρος του κλάσματος C_{7+} , το γραμμομοριακό κλάσμα των πτητικών συστατικών (C_1 και N_2) και το γραμμομοριακό κλάσμα των ενδιάμεσων συστατικών (C_2 - C_6 , CO_2 και H_2S) στο πετρέλαιο του ταμιευτήρα (Zhang et al, 2015 και Saini, 2019).

$$MMP_{pure} = 8,3397 \times 10^{-5} \times (\ln(M_c))^{3,3179} \times (\ln(1,8T_R + 32))^{3,9774} \times \left(1 + \frac{x_{VOL}}{x'_{MED}}\right)^{0,17461} \quad (5.29)$$

όπου MMP_{pure} η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με καθαρό διοξείδιο του άνθρακα σε MPa, T_R η θερμοκρασία του ταμιευτήρα σε $^{\circ}C$, x_{VOL} το κλάσμα των πτητικών συστατικών, % mol, στο πετρέλαιο, x'_{MED} το κλάσμα των ενδιάμεσων συστατικών, % mol, στο πετρέλαιο, M_c το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{7+} .

Η συσχέτιση του Zhang και των συνεργατών του, σε σχέση με τις συσχετίσεις των Cronquist (1977), Lee (1979), Yellig & Metcalfe (1980), Orr & Jensen (1984), Glaso (1985), Alston et al (1985), Yuan et al (2005), Emera & Sarma (2005), Shokir (2007), Ju et al (2012) και Chen et al (2013), μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ευρύτερο εύρος θερμοκρασιών ταμιευτήρα (21,67-191,97 $^{\circ}C$), εύρος μοριακού βάρους του κλάσματος C_{7+} (130-420.7 g/mol) και εύρος MMP (0-70 MPa).

Σύμφωνα με του ερευνητές, η χρήση του μοριακού βάρους του κλάσματος C_{7+} αντί του C_{5+} , οδηγεί σε καλύτερες εκτιμήσεις (αυξάνεται ο συντελεστής συσχέτισης R^2).

5.22 Valluri et al (2017)

Ο Valluri και οι συνεργάτες του, το 2017, ανέπτυξαν συσχέτιση για την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας με εισπίεση καθαρού διοξειδίου του άνθρακα σε ταμιευτήρες πετρελαίου, όπου θα συμβαίνει ταυτόχρονα επαύξηση της απόληψης του πετρελαίου και υπεδafική αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα (CCUS – capture, utilization, storage). Η συσχέτιση, **σχέση 5.30**, έχει παραμέτρους τη θερμοκρασία του

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

ταμιευτήρα και το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{5+} (Valluri et al, 2017 και Saini, 2019).

$$MMP_{pure} = 0,3123 \times T^{0,9851} \times MW_{C_{5+}}^{0,7421} \quad (5.30)$$

όπου MMP_{pure} η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με εισπίεση καθαρού διοξειδίου του άνθρακα σε psi, T η θερμοκρασία του ταμιευτήρα σε °F, $MW_{C_{5+}}$ το μοριακό βάρος του κλάσματος C_{5+} σε g/mol.

Σύμφωνα με τον Valluri και του συνεργάτες του, το μοριακό βάρος το κλάσματος C_{5+} μπορεί εύκολα να εκτιμηθεί από την πυκνότητα °API του πετρελαίου με χρήση της **σχέσης 5.31**.

$$MW_{C_{5+}} = \left(\frac{7864,9}{API} \right)^{0,9628} \quad (5.31)$$

Σε περίπτωση που δεν είναι διαθέσιμη η πληροφορία για τη πυκνότητα °API του πετρελαίου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το μοριακό βάρος το κλάσματος C_{7+} , όπως φαίνεται στη **σχέση 5.32**.

$$MMP_{C_{5+}} = -0,50602 + 0,9543MW_{C_{7+}} \quad (5.32)$$

5.23 Συνοπτικά στοιχεία εμπειρικών συσχετίσεων

Πίνακας 5.10: Συνοπτικός πίνακας στοιχείων εμπειρικών συσχετίσεων

Συσχέτιση	Έτος	Αέριο Εισπίεσης	Παράμετροι/ Δεδομένα	Όρια Εφαρμογής	Πεδίο Εφαρμογής	Ανάπτυξη συσχέτισης	Σχόλια
Benham et al	1960	Light HC LPG	<ul style="list-style-type: none"> T_{res} P_{res} MW_{C5+} (res. oil) MW_{C2-C4} (inj. gas) 	<ul style="list-style-type: none"> $T_{res}=70-260$ °F $P_{res}=1500-3000$ psia $MW_{C5+}=180-240$ g/mol (res. oil) $MW_{C2+}=34-58$ g/mol (inj. gas) 	–	<ul style="list-style-type: none"> Πέντε ρευστά ταμιευτήρα με διαφορετικές συστάσεις Έξι εισπνεζόμενα αέρια, με συνδυασμούς των C_2, C_3, C_4 	<ul style="list-style-type: none"> Γραφική μέθοδος, χρήση τριμερών διαγραμμάτων
Holm & Josendal (Mungan)	1974	CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> T_{res} MW_{C5+} (res. oil) 	<ul style="list-style-type: none"> $T_{res}=88-240$°F $(C_5-C_{30})/C_{5+}=53-90\%$ $MMP=1400-3400$ psia $MW_{C5+}=180-340$ g/mol 	Χρησιμοποιήθηκαν πετρέλαια: <ul style="list-style-type: none"> °API=28-44 $MW_{C5+}=171-267$ g/mol $T_{res}=165$ °F 	<ul style="list-style-type: none"> Χρήση πειραματικής διαδικασίας slim-tube 	<ul style="list-style-type: none"> Γραφική μέθοδος Αν $MMP \leq P_b$, τότε $MMP=P_b$ Η MMP βρέθηκε να είναι γραμμική συνάρτηση της ποσότητας του κλάσματος C_5-C_{30} και της πυκνότητας του εισπνεζόμενου CO₂
National Petroleum Council (NPC)	1976	CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> T_{res} °API 	<ul style="list-style-type: none"> $T_{res}=120-250$ °F Εκτίμηση πίεσης ρωγμάτωσης του ταμιευτήρα με συντελεστή ασφαλείας < εκτιμώμενη MMP 	Ταμιευτήρες σε: <ul style="list-style-type: none"> Τέξας Λουιζιάνα Καλιφόρνια 	–	<ul style="list-style-type: none"> °API<27, τότε $MMP=27.6$ MPa $27 < \text{°API} < 30$, τότε $MMP=20.7$ MPa

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Συσχέτιση	Έτος	Αέριο Εισπίεσης	Παράμετροι/ Δεδομένα	Όρια Εφαρμογής	Πεδίο Εφαρμογής	Ανάπτυξη συσχέτισης	Σχόλια
Cronquist	1978	CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} • MW_{C5+} (res. oil) • % mol C₁ & N₂ (res. oil) 	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res}=71-248 °F • °API=23,7-44 • MMP=1070-5003 psia 	–	–	–
Lee	1979	CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} 	–	–	–	<ul style="list-style-type: none"> • Αν T_{res}<T_{cr} CO₂, τότε MMP=πίεση ατμών του CO₂ • Αν MMP≤P_b, τότε MMP=P_b
Yelliq & Metcalfe	1980	CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} 	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res}=95-194 °F 	<ul style="list-style-type: none"> • Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα ρευστά ταμειντήρα 	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση πειραματική διαδικασίας slim-tube 	<ul style="list-style-type: none"> • Αν MMP≤P_b, τότε MMP=P_b • Οι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η σύσταση του πετρελαίου δεν έχει μικρή έως καμία επίδραση στην MMP
Johnson & Pollin	1981	CO ₂ με N ₂ ή/και CH ₄	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} • MW_{oil} • °API • P_{crit.} (inj. gas) • T_{crit.} (inj. gas) • MW_{inj. gas} 	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res}=80-278 °F 	–	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση πειραματική διαδικασίας slim-tube 	<ul style="list-style-type: none"> • Λιγότερο από 10% σε προσμίξεις στο εισπνεζόμενο αέριο

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Συσχέτιση	Έτος	Αέριο Εισπίεσης	Παράμετροι/ Δεδομένα	Όρια Εφαρμογής	Πεδίο Εφαρμογής	Ανάπτυξη συσχέτισης	Σχόλια
Orr & Jensten	1984	CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> T_{res} 	<ul style="list-style-type: none"> T_{res} ≤ 120 °F 	<ul style="list-style-type: none"> Χρήση πετρελαίου από το Wasson field (Gaines and Yoakum Countries, TX) 	–	<ul style="list-style-type: none"> Αν $MMP \leq P_b$, τότε $MMP = P_b$ Η εκτίμηση είναι σχετικά ακριβής για dead oils, ενώ χρειάζεται περιθώριο ασφαλείας, 200-300 psia, για πετρέλαια με διαλυμένο αέριο
Sebastian et al	1985	Impure CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> T_{crit} (κάθε συστατικού στο inj. gas) % mol κάθε συστατικού στο inj. gas 	<ul style="list-style-type: none"> T_{res} = 100-160 °F Προσμίξεις έως 55% από CH₄, C₂-C₆, N₂, H₂S 	<ul style="list-style-type: none"> Χρήση πετρελαίων κυρίως από το Δυτικό Τέξας 	<ul style="list-style-type: none"> Χρήση πειραματική διαδικασίας slim-tube 	<ul style="list-style-type: none"> Τροποποίηση της T_{crit} του H₂S σε 325 °K Χρήση της συσχέτισης Yellig & Metcalfe για την εκτίμηση της MMP για εισπίεση καθαρού CO₂
Alston et al	1985	CO ₂ Impure CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> T_{res} MW_{C5+} % mol πτητικών (CH₄, N₂) (res. oil) % mol ενδιαμέσων (C₂-C₄, CO₂, H₂S) (res. oil) Σύσταση του αερίου T_{ci} (inj. gas) 	<ul style="list-style-type: none"> T_{res} = 90-243 °F MW_{C5+} = 169-302 g/mol % mol N₂ < 8% (inj. gas) 	–	<ul style="list-style-type: none"> Χρήση πειραματική διαδικασίας slim-tube 	<ul style="list-style-type: none"> Αν $MMP \leq P_b$, τότε $MMP = P_b$ Τροποποίηση της T_{crit} του H₂S και του CO₂ σε 51.67 °C

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Συσχέτιση	Έτος	Αέριο Εισπίεσης	Παράμετροι/ Δεδομένα	Όρια Εφαρμογής	Πεδίο Εφαρμογής	Ανάπτυξη συσχέτισης	Σχόλια
Glaso	1985	HC	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} • MW_{C2-C6} (inj. gas) • MW_{C7+} (res. oil) • % mol CH_4 (inj. gas) 	<ul style="list-style-type: none"> • $T_{res}=105-222$ °F 	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση τριών πετρελαίων από τη Βόρεια Θάλασσα 	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση πειραματική διαδικασίας slim-tube 	–
Glaso	1985	CO_2	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} • MW_{C7+} (res. oil) • % mol C_2-C_6 (res. oil) 	<ul style="list-style-type: none"> • $T_{res}=95-234$ °F 	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση τριών πετρελαίων από τη Βόρεια Θάλασσα 	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση πειραματική διαδικασίας slim-tube 	<ul style="list-style-type: none"> • Το γραμμομοριακό ποσοστό των C_2-C_6 λαμβάνεται υπόψη όταν είναι <18 mol %
Glaso	1985	N_2	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} • MW_{C7+} • % mol C_2-C_6 (res. oil) 	–	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση τριών πετρελαίων από τη Βόρεια Θάλασσα 	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση πειραματική διαδικασίας slim-tube 	–
Firoozabadi & Aziz	1986	Light HC N_2	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} • MW_{C7+} (res. oil) • % mol C_2-C_5 (res. oil) • % mol CO_2 (res. oil) • % mol H_2S (res. oil) 	<ul style="list-style-type: none"> • $T_{res}=140-340$ °F 	–	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης PR • Στατιστικά άλλων ερευνητών, κάνοντας χρήση slim-tube5 	–

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Συσχέτιση	Έτος	Αέριο Εισπίεσης	Παράμετροι/ Δεδομένα	Όρια Εφαρμογής	Πεδίο Εφαρμογής	Ανάπτυξη συσχέτισης	Σχόλια
Orr & Silva	1987	CO ₂ Impure CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> Κατανομή των υδρογονανθράκων C₂-C₃₇ (res. oil) 	<ul style="list-style-type: none"> T_{res}=130-190 °F Αβεβαιότητα για T_{res}>190 °F, για πετρέλαια με σημαντικό ποσοστό διαλυμένου αερίου 	<ul style="list-style-type: none"> Χρησιμοποιήθηκαν είκοσι πέντε ρευστά ταμειντήρα 	<ul style="list-style-type: none"> Χρήση πειραματική διαδικασίας slim-tube 	<ul style="list-style-type: none"> Δεν λαμβάνει υπόψη το CH₄ και όλων των συστατικών, στο πετρέλαιο, που δεν είναι υδρογονάνθρακες Μπορεί να γίνει η χρήση όταν είναι γνωστή η κατανομή των C₂-C₃₇ Αν $MMP \leq P_b$, τότε $MMP = P_b$
Eakin & Mitch	1988	Impure CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> T_{pr} (inj. gas) MW_{C7+} (res. oil) Σύσταση του inj. gas 	<ul style="list-style-type: none"> Η συσχέτιση αναπτύχθηκε βασισμένη σε πειράματα σε δύο θερμοκρασίες: 218 °F (36,8 °API) και 230 °F (24,4 °API) 	<ul style="list-style-type: none"> Χρησιμοποιήθηκαν δύο ρευστά ταμειντήρα, εννέα εισπειζόμενα αέρια 	<ul style="list-style-type: none"> Χρήση πειραματική διαδικασίας rissing bubble 	<ul style="list-style-type: none"> Δεν λαμβάνει υπόψη τα SO₂ και O₂
Hudgin et al	1990	N ₂	<ul style="list-style-type: none"> T_{res} % mol CH₄ % mol C₂-C₅ MW_{C7+} (res. oil) 	<ul style="list-style-type: none"> T_{res}=225-300 °F Σε ελαφρύ πετρέλαιο 	Ρευστά: <ul style="list-style-type: none"> Lake Barre field Beaufort Sea και Prudhoe Bay, στην Αλάσκα 	<ul style="list-style-type: none"> Χρήση πειραματική διαδικασίας slim-tube και βιβλιογραφικά δεδομένα 	-
Sebastian & Lawrence	1992	N ₂	<ul style="list-style-type: none"> T_{res} MW_{C7+} (res. oil) % mol CH₄ (res. oil) % mol C₂-C₆ & CO₂ (res. oil) 	<ul style="list-style-type: none"> T_{res}=100-300 °F % mol CH₄=0-60 % mol C₂-C₆ & CO₂=0-30 MW_{C7+}=100-260 g/mol 	<ul style="list-style-type: none"> Χρήση πετρελαίων από τη Μέση Ανατολή και από την Αλμπέρτα του Καναδά 	-	-

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Συσχέτιση	Έτος	Αέριο Εισπίεσης	Παράμετροι/ Δεδομένα	Όρια Εφαρμογής	Πεδίο Εφαρμογής	Ανάπτυξη συσχέτισης	Σχόλια
Yuan et al	2005	CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} • MW_{C7+} (res. oil) • % mol C₂-C₆ (res. oil) 	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res}=71-300 °F • MW_{C7+}=139-319 g/mol • % mol C₂-C₆=2-40,3% 	–	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση της αναλυτικής θεωρίας για εκτίμηση της MMP από καταστατικές εξισώσεις 	<ul style="list-style-type: none"> • Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες ταμειντήρα
Yuan et al	2005	Impure CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} • MW_{C7+} (res. oil) • % mol C₂-C₆ (res. oil) • % mol CO₂ (inj. gas) 	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res}=110-300 °F • MW_{C7+}=140-245 g/mol • % mol C₂-C₆=10,4-24,7% 	–	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση της αναλυτικής θεωρίας για εκτίμηση της MMP από καταστατικές εξισώσεις 	<ul style="list-style-type: none"> • Το εισπνεζόμενο μίγμα μπορεί να αποτελείται μόνο από CO₂ και CH₄ (% mol CH₄≤40)
Emera & Sarma	2005	CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} • MW_{C5+} (res. oil) • % mol CH₄, N₂, C₂-C₄, H₂S, CO₂ (res. oil) 	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res}=94-245 °F 	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση πετρελαίων από την βιβλιογραφία 	<ul style="list-style-type: none"> • Η συσχέτιση είναι βασισμένη σε γενετικό αλγόριθμο 	<ul style="list-style-type: none"> • Αν $MMP \leq P_b$, τότε $MMP = P_b$
Emera & Sarma	2007	Impure CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} • MW_{C5+} (res. oil) • % mol CH₄, N₂, C₂-C₄, H₂S, CO₂ (res. oil) • T_{ci} (inj. gas) • P_{ci} (inj. gas) • % mol i (inj. gas) 	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res}=104-234 °F • MW_{C5+}=166,2-267,5 g/mol • % mol N₂ ≤ 20 % • % mol (H₂S, N₂, SO_x, O₂, C₁-C₄) ≤ 78 % (inj. gas) 	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση πετρελαίων από την βιβλιογραφία 	<ul style="list-style-type: none"> • Η συσχέτιση είναι βασισμένη σε γενετικό αλγόριθμο 	–

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

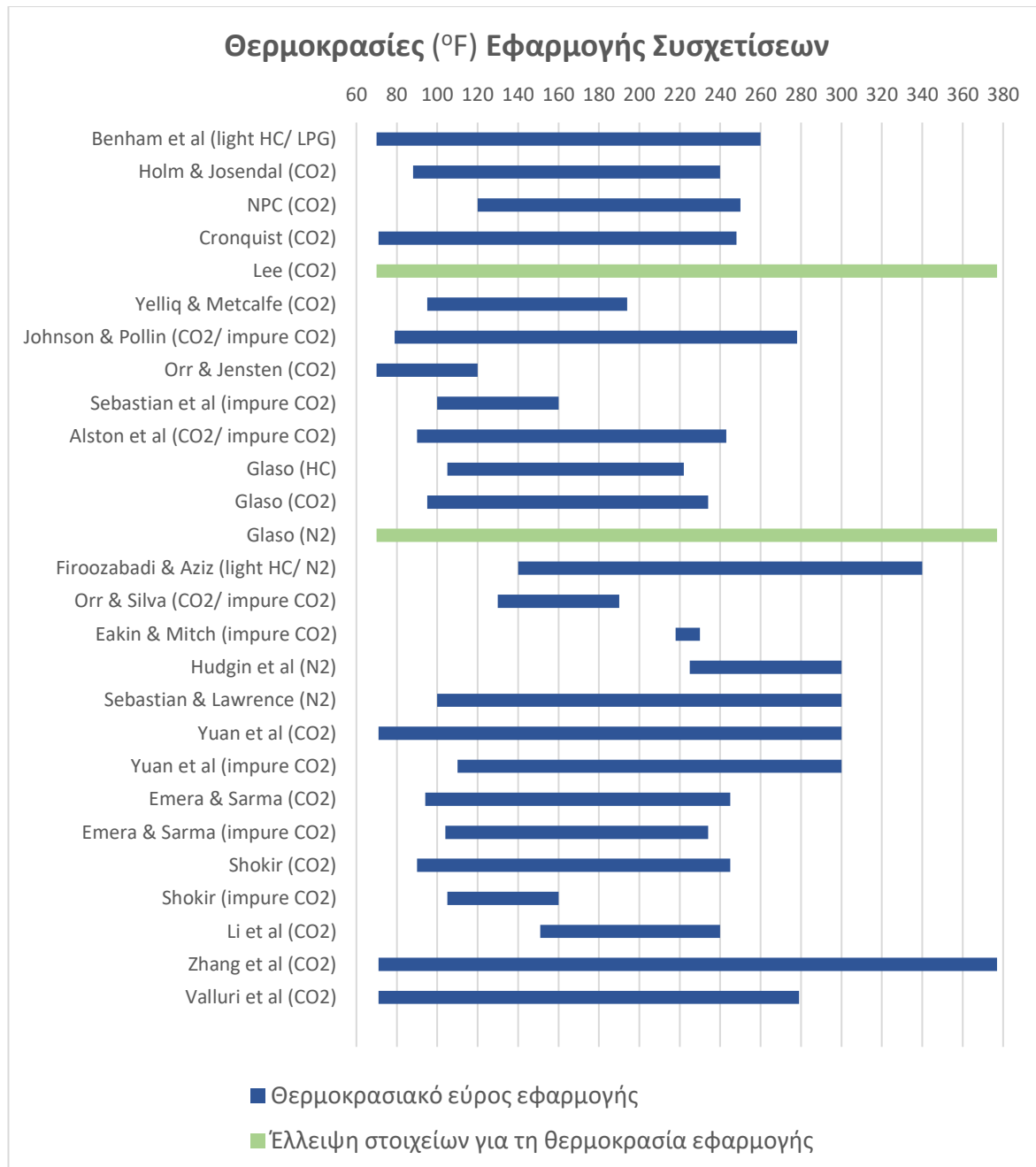
Συσχέτιση	Έτος	Αέριο Εισπίεσης	Παράμετροι/ Δεδομένα	Όρια Εφαρμογής	Πεδίο Εφαρμογής	Ανάπτυξη συσχέτισης	Σχόλια
Shokir	2007	CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} • % mol CH₄, N₂ (res. oil) • % mol C₂-C₄, H₂S, CO₂ (res. oil) • MW_{C5+} (res. oil) 	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res}=90-245 °F 	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση πετρελαίων από την βιβλιογραφία 	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση μη γραμμικού μετασχηματισμό μεταβλητών σε παλινδρόμηση 	–
Shokir	2007	Impure CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} • % mol CH₄, N₂ (res. oil) • % mol C₂-C₄, H₂S, CO₂ (res. oil) • MW_{C5+} (res. oil) • % mol N₂, CH₄, C₂-C₄, H₂S (inj. gas) 	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res}=105-160 °F • % mol CH₄ ≤ 45,7% (inj. gas) • % mol (N₂, CH₄, C₂-C₄, H₂S) ≤ 70 % (inj. gas) 	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση πετρελαίων από την βιβλιογραφία 	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση μη γραμμικού μετασχηματισμό μεταβλητών σε παλινδρόμηση 	<ul style="list-style-type: none"> • Η συσχέτιση είναι έγκυρη για εισπιεζόμενο αέριο με συστατικά: CO₂, N₂, CH₄, C₂-C₄, H₂S
Li et al	2012	CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} • MW_{C7+} (res. oil) • % mol CH₄, N₂ (res. oil) • % mol C₂-C₆, CO₂, H₂S (res. oil) 	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res}=151-240 °F • MW_{C7+}≤402,7 g/mol 	–	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση πειραματική διαδικασίας slim-tube και βιβλιογραφικά δεδομένα 	<ul style="list-style-type: none"> • Έχει εφαρμογή σε dead και σε live πετρέλαια
Zhang et al	2015	CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} • MW_{C7+} (res. oil) • % mol CH₄, N₂ (res. oil) • % mol C₂-C₆, CO₂, H₂S (res. oil) 	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res}=71-377 °F • MW_{C7+}= 130-403 g/mol 	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση τριών πετρελαίων με MW_{C7+}=183-229 g/mol 	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση πειραματική διαδικασίας slim-tube και βιβλιογραφικά δεδομένα 	–

5. Εμπειρικές συσχετίσεις και πρόρρηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας

Συσχέτιση	Έτος	Αέριο Εισπίεσης	Παράμετροι/ Δεδομένα	Όρια Εφαρμογής	Πεδίο Εφαρμογής	Ανάπτυξη συσχέτισης	Σχόλια
Valluri et al	2017	CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res} • MW_{C5+} (res. oil) 	<ul style="list-style-type: none"> • T_{res}=71-279 °F • MW_{C5+}=128-301 g/mol 	–	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση βιβλιογραφικών δεδομένων 	<ul style="list-style-type: none"> • Ανάπτυξη και χρήση της σχέσης για επαύξηση της απόληψης πετρελαίου και για υπεδafική αποθήκευση CO₂ σε εξαντλημένους ταμειυτήρες αερίου και πετρελαίου

5.24 Θερμοκρασιακό εύρος εφαρμογής εμπειρικών συσχετίσεων

Με βάση τις συσχετίσεις που παρουσιάστηκαν παραπάνω, δημιουργήθηκε το **διάγραμμα 5.20**, που εμφανίζει τις θερμοκρασίες (°F) εφαρμογής αυτών.



Διάγραμμα 5.20: Θερμοκρασίες εφαρμογής των συσχετίσεων

Κεφάλαιο 6: Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η εφαρμογή των δύο κατηγοριών υπολογιστικών μεθόδων προσδιορισμού της MMP σε πέντε πραγματικά πετρελαϊκά ρευστά ποικίλης θερμοκρασίας και σύστασης. Εξετάζεται η εφαρμοσιμότητα των μεθόδων και ασκείται κριτική στην ακρίβεια των υπολογιζόμενων τιμών MMP.

6.1 Πετρελαϊκά ρευστά για την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (MMP)

Η διαδικασία περιλαμβάνει πέντε ρευστά, όπως φαίνονται στον **πίνακα 6.1**, με στόχο την εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας. Τα διαθέσιμα στοιχεία των ρευστών που χρησιμοποιούνται στην παρούσα μελέτη για την εκτίμηση της MMP είναι τα ακόλουθα:

- η σύσταση των ρευστών σε συνθήκες ταμιευτήρα (RF-reservoir fluid composition)
- η σύσταση των ρευστών σε συνθήκες stock tank oil (STO composition)
- το μοριακό βάρος πετρελαϊκού ρευστού σε συνθήκες ταμιευτήρα (MW)
- το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος σε συνθήκες stock tank oil
- η πυκνότητα πετρελαίου σε συνθήκες stock tank oil (p_{sto})
- η πίεση κορεσμού (P_{sat} ή P_b)
- η θερμοκρασία του ταμιευτήρα (T)
- ο συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου (B_o), στο σημείο κορεσμού
- ο λόγος διαλυμένου αερίου στο πετρέλαιο (R_s), στο σημείο κορεσμού
- η πυκνότητα σε συνθήκες ταμιευτήρα (p_b), στο σημείο κορεσμού

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Πίνακας 6.1: Δεδομένα ρευστών για χρήση στο Winprop

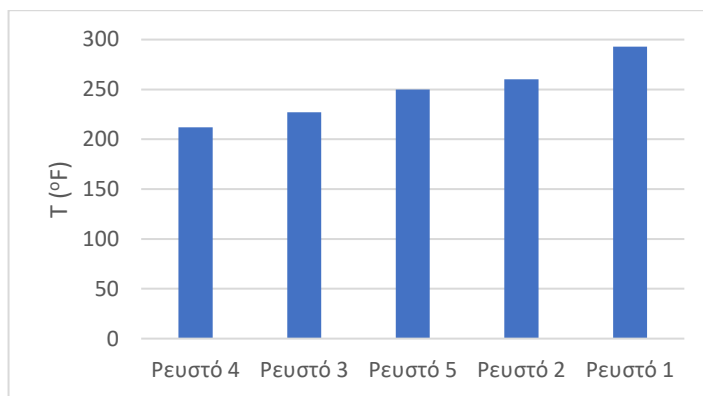
		Ρευστό 1	Ρευστό 2	Ρευστό 3	Ρευστό 4	Ρευστό 5
RF composition	N ₂	0,20	1,48	2,70	2,40	0,16
	CO ₂	0,50	1,36	0,33	0,25	4,35
	H ₂ S	0,00	0,00	0,00	0,00	7,99
	C1	37,13	5,96	7,92	7,10	39,82
	C2	8,53	2,26	2,64	1,09	4,98
	C3	7,73	4,46	3,23	1,30	4,34
	iC4	1,39	1,06	0,61	0,32	1,12
	nC4	3,70	2,87	2,47	1,27	2,59
	iC5	1,51	1,20	0,76	0,66	1,26
	nC5	1,94	1,60	2,28	1,47	2,06
	C6	2,83	2,70	3,99	3,08	2,98
	C7	4,39	5,38	6,26	5,45	3,56
	C8	4,65	6,55	8,19	8,52	3,48
	C9	3,73	4,91	7,36	7,79	3,12
	C10	3,21	4,58	7,60	7,51	2,91
	C11	2,26	3,84	5,61	6,50	1,90
	C12+	16,30	49,80	38,05	45,29	13,37
STO composition	N ₂	0,00	0,000	0,00	0,00	0,000
	CO ₂	0,00	0,112	0,00	0,00	0,080
	H ₂ S	0,00	0,000	0,00	0,00	0,000
	C1	0,01	0,000	0,00	0,00	0,210
	C2	0,25	0,450	0,24	0,04	0,186
	C3	1,09	2,382	1,16	0,31	0,548

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

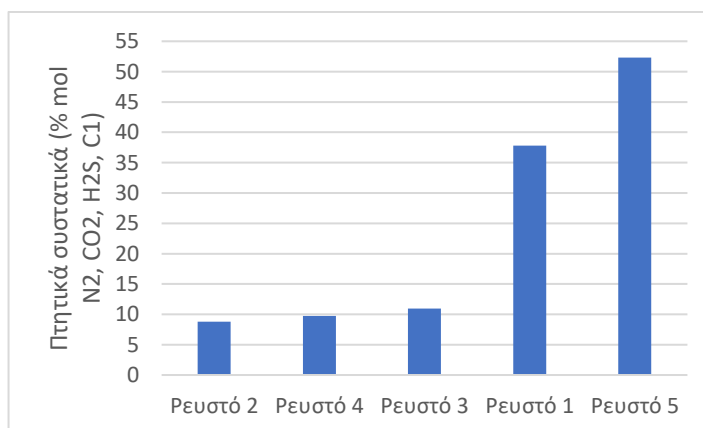
		Ρευστό 1	Ρευστό 2	Ρευστό 3	Ρευστό 4	Ρευστό 5
	iC4	0,51	0,818	0,41	0,19	0,292
	nC4	1,98	2,516	1,94	0,93	0,776
	iC5	1,66	1,242	0,77	0,65	1,326
	nC5	2,53	1,724	2,42	1,52	3,480
	C6	5,44	3,050	4,64	3,45	7,328
	C7	10,11	6,272	7,49	6,22	9,862
	C8	11,58	7,656	9,90	9,76	10,484
	C9	9,45	5,742	8,92	8,94	9,590
	C10	8,17	5,352	9,21	8,62	8,940
	C11	5,74	4,484	6,80	7,45	5,830
	C12+	41,48	58,198	46,10	51,92	41,070
	P _{sat} (psi)	3114	632	930	640	3391
	T (°F)	293	260	227	212	250
	MW (g/mol)	96,8	189,0	198,1	223,6	77,0
	C12+ MW (g/mol)	333,7	297,1	368,3	370,2	282,6
	ρ _{sto} (g/ml)	0.855	0,827	0,850	0,852	0,830
	B _o (rb/stb)	1,609	1,204	1,156	1,124	1,941
	R _s (scf/stb)	848	135	129	101	270
	ρ _b (g/ml)	0.631	0,740	0,762	0,789	612

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Τα ρευστά είναι αρκετά διαφορετικά και στα **διαγράμματα 6.1** έως **6.5** φαίνεται η ποικιλία στις τιμές των σημαντικών παραμέτρων όπως η θερμοκρασία του ταμιευτήρα, το γραμμομοριακό ποσοστό των ελαφριών, των μεσαίων και των βαρέων συστατικών και ο συντελεστής μεταβολής του όγκου του πετρελαίου B_o.

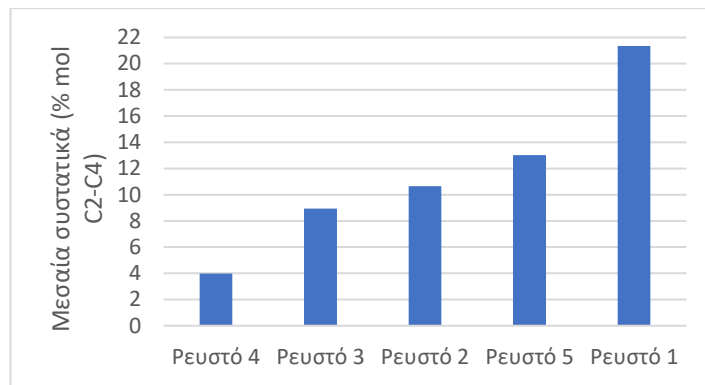


Διάγραμμα 6.1 Κατανομή της θερμοκρασίας (°F) των ρευστών

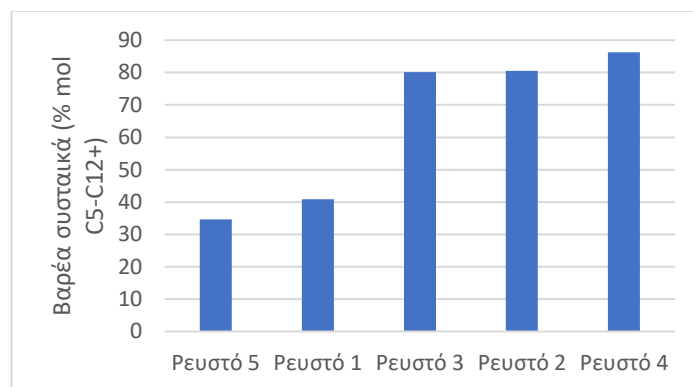


Διάγραμμα 6.2 Κατανομή των ελαφριών συστατικών (% mol) των ρευστών

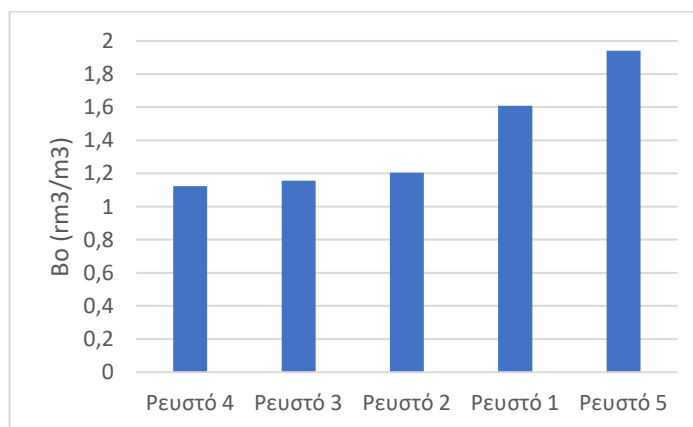
6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων



Διάγραμμα 6.3 Κατανομή των μεσαίων συστατικών (% mol) των ρευστών



Διάγραμμα 6.4 Κατανομή των βαρέων συστατικών (% mol) των ρευστών



Διάγραμμα 6.5 Κατανομή των B_o των ρευστών

6.2 Το λογισμικό WinProp

Για την εκτίμηση της MMP των πέντε ρευστών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία με τη μέθοδο των καταστατικών εξισώσεων έγινε χρήση του

λογισμικού WinProp που αναπτύσσεται από την εταιρία CMG (Computer Modelling Group LTD). Το λογισμικό WinProp επιτρέπει τη χρήση κυβικών καταστατικών εξισώσεων τύπου PR και SRK και προσφέρει τη δυνατότητα εφαρμογής όλων των τεχνικών που συζητήθηκαν στο κεφάλαιο 4 όπως ο χαρακτηρισμός των πετρελαϊκών ρευστών και η ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης για την ελαχιστοποίηση των αποκλίσεων μεταξύ των διαθέσιμων πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων εκτιμώμενων αποτελεσμάτων.

Σε ό,τι αφορά τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, το WinProp παρέχει τη δυνατότητα προσομοίωσης εκτόνωσης, προσδιορισμού σημείων κορεσμού, την κατασκευή διαγραμμάτων φάσεων και άλλων. Οι πειραματικές διαδικασίες που προσομοιώνονται στο λογισμικό είναι αρκετές, όπως ο προσδιορισμός συμπιεστότητας, η διαδικασία της ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (constant mass expansion), η διαδικασία της διαφορικής εκτόνωσης (differential liberation), η διαδικασία των πειραμάτων διαχωρισμού (separator test), η διαδικασία της εκτόνωσης υπό σταθερό όγκο (constant mass depletion), η διαδικασία του πειράματος swelling και η προσομοίωση των διαδικασιών first και multiple contact που αφορούν άμεσα την παρούσα εργασία.

6.3 Η διαδικασία εφαρμογής του λογισμικού WinProp

Η διαδικασία εφαρμογής του λογισμικού WinProp που εφαρμόστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία ακολούθησε τα παρακάτω βήματα:

1. επιλογή της κυβικής καταστατικής εξίσωσης των Peng-Robinson
2. εισαγωγή των συστατικών. Συγκεκριμένα, η εισαγωγή των συστατικών N_2 , H_2S , CO_2 , C_1 - C_{11} πραγματοποιήθηκε από τη βιβλιοθήκη του προγράμματος διότι υπάρχουν έτοιμες τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων τους και του ακεντρικού παράγοντα. Σε αντίθεση, η εισαγωγή του βαρέως κλάσματος C_{12+} έγινε χειροκίνητα διότι οι εκτιμήσεις των κρίσιμων ιδιοτήτων του και του ακεντρικού παράγοντα λαμβάνονται από συσχετίσεις (Twu, Lee-Kessler, Riazi-Duabert) με χρήση του μοριακού βάρους και της πυκνότητας του.
3. εισαγωγή της σύστασης του πετρελαίου σε συνθήκες ταμιευτήρα
4. έγινε προσδιορισμός της πίεσης κορεσμού (saturation pressure) και προσομοίωση της εκτόνωσης στην ατμόσφαιρα (two-phase flash) και της διαφορικής εξάτμισης (differential liberation) για την εκτίμηση της ποιότητας των αποτελεσμάτων της

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

καταστατικής εξίσωσης και για να διαπιστωθεί κατά πόσο είναι ακριβής ή απαιτείται η ρύθμιση της

5. εισαγωγή των πειραματικών δεδομένων: σημείο φυσαλίδας (P_b), πυκνότητα του ρευστού σε συνθήκες ταμιευτήρα, πυκνότητα του ρευστού σε sc, λόγο διαλυμένου αερίου προς πετρέλαιο (R_s) και συντελεστή μεταβολής όγκου του πετρελαίου (B_o). Επιλέχθηκαν οι παράμετροι, P_c , T_c , ω και ο συντελεστής διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου (c) του κλάσματος C_{12+} που θα μεταβληθούν κατά τη ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης.
6. ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης
7. χρήση του ρυθμισμένου μοντέλου της καταστατικής εξίσωσης για την πρόρρηση της MMP

Ειδικότερα, σε ό,τι αφορά τον χαρακτηρισμό του βαρέως κλάσματος του πετρελαίου στον ταμιευτήρα απαιτείται η γνώση κάποιων ελάχιστων ιδιοτήτων του. Οι συσχετίσεις του Twu και των των Lee-Kessler μπορούν να παρέχουν εκτιμήσεις για τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα αντίστοιχα του βαρέως κλάσματος εφόσον είναι γνωστά το μοριακό βάρος και η πυκνότητά του. Καθόσον τα συγκεκριμένα στοιχεία δεν είναι γνωστά ακολουθείται μια εναλλακτική προσέγγιση η οποία βασίζεται στην παρατήρηση ότι η σύσταση του βαρέως κλάσματος του πετρελαίου τανκ σε sc είναι η ίδια με αυτή του πετρελαίου σε συνθήκες ταμιευτήρα, επειδή η εξάτμιση των βαρέων συστατικών του πετρελαίου καθώς αυτό μεταφέρεται από τις συνθήκες ταμιευτήρα σε sc είναι μηδενική. Κατά συνέπεια, το μοριακό βάρος και η πυκνότητα του βαρέως κλάσματος του πετρελαίου τανκ ισούνται με τις ζητούμενες τιμές. Σε αντίθεση με αυτά του πετρελαίου του ταμιευτήρα, το μοριακό βάρος και η πυκνότητα του πετρελαίου τανκ μπορούν να προσδιοριστούν από τα PVT δεδομένα τα οποία παρέχουν τις τιμές των ιδιοτήτων και τη σύσταση ολόκληρου του πετρελαίου σε sc και οι οποίες χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό του μοριακού βάρους του βαρέως κλάσματος με χρήση της **σχέσης 4.58** και της πυκνότητάς του με τη χρήση της **σχέσης 4.59**.

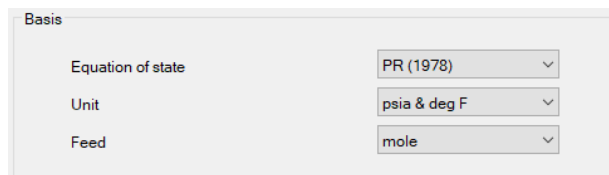
$$MW_{C_{12+}} = \frac{MW_{STO} - \sum_{i=N_2}^{C_{11}} x_i MW_i}{x_{C_{12+}}}$$

$$\rho_{C_{12+}} = \frac{x_{C_{12+}} MW_{C_{12+}}}{\frac{MW_{STO}}{P_{STO}} - \sum_{i=N_2}^{C_{11}} \frac{x_i MW_i}{P_i}}$$

6.4 Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων στο WinProp

6.4.1 Ρευστό 1

Επιλέχθηκε, στην καρτέλα ‘Titles/EOS/Units’, η χρήση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson του 1978, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.1**.



Εικόνα 6.1: Επιλογή καταστατικής εξίσωσης για χρήση στις εκτιμήσεις στο λογισμικό, για το ρευστό 1

Στην ενότητα ‘Component Selection/Properties’ επιλέγονται τα συστατικά από το άζωτο μέχρι και το ενδεκάνιο από την καρτέλα ‘Ins Lib’ ως συστατικά τα οποία θεωρούνται γνωστά κι επομένως λαμβάνονται απευθείας από τη βάση δεδομένων ιδιοτήτων συστατικών του λογισμικού. Στη συνέχεια προστίθεται το βαρύ κλάσμα ως συστατικό οι ιδιότητες του οποίου καθορίζονται από το χρήστη καθώς ποικίλουν μεταξύ διαφορετικών ρευστών. Στην περίπτωση αυτή, επιλέχθηκε το όνομα ‘C₁₂₊’ και προστέθηκαν το μοριακό βάρος ($MW_{C_{12+}} = 333.7 \text{ g/mol}$) και η πυκνότητα ($\rho_{C_{12+}} = 0.920 \text{ g/ml}$). Επιπλέον επιλέχθηκαν οι συσχετίσεις του Twu, τόσο για την εκτίμηση των κρίσιμων όσο και των φυσικών ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος. Για την εκτίμηση του ακεντρικού παράγοντα του βαρέως κλάσματος επιλέχθηκε η συσχέτιση των Lee-Kessler.

Το αποτέλεσμα των συστατικών φαίνεται στην **εικόνα 6.2**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Component

Int. Coef.

Viscosity

Aqueous Phase

Comments

No. of components: 17

☐ Use temperature-dependent volume shifts

No.	Component	HC	Pc (atm)	Tc (K)	Acentric fact.	Mol. weight	Vol. shift	Z (Rackett)	Vc (l/mol)	Vc(viscosity)	Omega A	Omega B	SG	Tb (deg F)	Parach
1	N2	0	33.5	126.2	0.04	28.013	-0.128388336	0.2905	0.0895	0.0895	0.4572355289...	0.0777960739...	0.809	-320.35	41
2	CO2	3	72.8	304.2	0.225	44.01	-0.09434672	0.2736	0.094	0.094	0.4572355289...	0.0777960739...	0.818	-109.21	78
3	H2S	4	88.2	373.2	0.1	34.08	-0.11547776	0.2851	0.0985	0.0985	0.4572355289...	0.0777960739...	0.801	-76.63	80.1
4	CH4	1	45.4	190.6	0.008	16.043	-0.153860496	0.2876	0.099	0.099	0.4572355289...	0.0777960739...	0.3	-258.61	77
5	C2H6	1	48.2	305.4	0.098	30.07	-0.12401104	0.2789	0.148	0.148	0.4572355289...	0.0777960739...	0.356	-127.57	108
6	C3H8	1	41.9	369.8	0.152	44.097	-0.094161584	0.2763	0.203	0.203	0.4572355289...	0.0777960739...	0.507	-43.69	150.3
7	IC4	1	36	408.1	0.176	58.124	-0.064312128	0.275	0.263	0.263	0.4572355289...	0.0777960739...	0.563	10.67	181.5
8	NC4	1	37.5	425.2	0.193	58.124	-0.064312128	0.2728	0.255	0.255	0.4572355289...	0.0777960739...	0.584	31.19	189.9
9	IC5	1	33.4	460.4	0.227	72.151	-0.034462672	0.2716	0.306	0.306	0.4572355289...	0.0777960739...	0.625	82.13	225
10	NC5	1	33.3	469.6	0.251	72.151	-0.034462672	0.2685	0.304	0.304	0.4572355289...	0.0777960739...	0.631	96.89	231.5
11	FC6	1	32.46	507.5	0.27504	86	-0.004992	0.2712612671...	0.344	0.344	0.4572355289...	0.0777960739...	0.69	146.93	250.108
12	FC7	1	30.9700004935	543.2	0.308301	96	0.0174472131...	0.2664161136...	0.381	0.381	0.4572355289...	0.0777960739...	0.727	199.13	278.404
13	FC8	1	29.12	570.5	0.351327	107	0.0366873244...	0.2641170102...	0.421	0.421	0.4572355289...	0.0777960739...	0.749	242.33	309.022
14	FC9	1	26.94	598.5	0.390781	121	0.0580406429...	0.2622230655...	0.471	0.471	0.4572355289...	0.0777960739...	0.768	289.13	347.219
15	FC10	1	25.0100004935	622.1	0.443774	134	0.0754024616...	0.2596710585...	0.521	0.521	0.4572355289...	0.0777960739...	0.782	330.53	381.916
16	FC11	1	23.1700004935	643.6	0.477482	147	0.0908783767...	0.2565157139...	0.574	0.574	0.4572355289...	0.0777960739...	0.793	370.13	415.870
17	C12+	1	12.529648967	880.864288787	0.9273407932...	333.7	0.2170823188...	0.2319571370...	1.2231508216	1.2231508216	0.4572355289...	0.0777960739...	0.92	806.880386273	821.468

First Set

Reset to 1st Set

Delete Set

Calculate Volume Shift

Zero Volume Shift

Calculate Aqueous Solubility

Default Aqueous Solubility

No Aqueous Solubility

Apply Change

Discard Change

Εικόνα 6.2: Επιλογή συστατικών, για το ρευστό 1

Επίσης έγινε χρήση του συντελεστή διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου (Calculate Volume Shift), όπως φαίνεται στο κάτω μέρος στην **εικόνα 6.2** και στην αντίστοιχη στήλη ‘Vol. Shift’ ενεργοποιώντας τις τιμές του συντελεστή που αποδίδει το λογισμικό σε κάθε συστατικό.

Στην συνέχεια, στην ενότητα ‘Composition’, προστέθηκε η ποσοστιαία % mol συμμετοχή των συστατικών στο μίγμα, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.3**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Component	Primary	Secondary
N2	0.002	0.0
CO2	0.005	0.0
H2S	0	0.0
CH4	0.3713	0.0
C2H6	0.0853	0.0
C3H8	0.0773	0.0
IC4	0.0139	0.0
NC4	0.037	0.0
IC5	0.0151	0.0
NC5	0.0194	0.0
FC6	0.0283	0.0
FC7	0.0439	0.0
FC8	0.0465	0.0
FC9	0.0373	0.0
FC10	0.0321	0.0
FC11	0.0226	0.0
C12+	0.163	0.0
Sum	1	0

Normalize
Composition

Εικόνα 6.3: Προσθήκη ποσοστιαίας συμμετοχής των συστατικών στο μίγμα, για το ρευστό 1

Για την εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού στο σημείο κορεσμού από το λογισμικό, επιλέγεται το ‘Saturation Pressure’, εφόσον δηλωθεί η μετρούμενη πειραματικά θερμοκρασία ταμιευτήρα, $T=293$ °F. Επιπλέον προστέθηκε η εκτιμώμενη πίεσης κορεσμού, $P_b=3114$ psia ως αρχική εκτίμηση της ζητούμενης πίεσης κορεσμού, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.4**. Η εισαγωγή της πίεσης κορεσμού βοηθάει το λογισμικό ώστε να έχει σημείο αναφοράς για την ορθότερη εκτίμηση του σημείου κορεσμού και την πυκνότητα του ρευστού σε αυτή την πίεση.

Calculations

Feed/K values/Output level/Stability test level

Comments

Temperature (deg F)

293

Saturation Pressure Estimate (psia)

3114

☒ Improve saturation pressure estimate

Calculation option

☒ Bubble or Upper dew point

☐ Lower dew point

Property	Measurements	Weight
Saturation pressure (psia)		1
Liquid mass density (kg/m3)		1
Vapor mass density (kg/m3)		1
Liquid compressibility factor Z		1
Vapor compressibility factor Z		1
Liquid viscosity (cp)		1
Vapor viscosity (cp)		1

Εικόνα 6.4: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, για το ρευστό 1

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Με την επιλογή της εκτόνωσης δύο φάσεων, ‘Two-phase Flash’, εκτιμάται η πυκνότητα στις επιλεγμένες συνθήκες από τον χρήστη, δηλαδή στην συγκεκριμένη περίπτωση σε πίεση $P=14.7$ atm και θερμοκρασία $T=60$ °F, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.5**, προκειμένου να προσομοιωθεί η άμεση εκτόνωση του ρευστού του ταμιευτήρα σε συνθήκες επιφάνειας και να εκτιμηθεί η ακρίβεια προσδιορισμού της πυκνότητας του πετρελαίου σε sc.

The screenshot shows the 'Calculations' window with the 'Experimental' tab selected. The interface is divided into several sections for inputting data:

- Pressure Data:** Pressure (psia) is 14.7, Pressure step (psia) is 0, and No. of pressure steps is 1.
- Temperature Data:** Temperature (deg F) is 60, Temperature step (deg F) is 0, and No. of temperature steps is 1.
- Feed specification:** Feed is 'Mixed', Primary mole fraction is 1, Mole fraction step is 0, and No. of mole fraction steps is 1.
- K-Values:** K-values are 'Internal' and Phase Number is 1.
- Output level/Stability test level:** Output level is 1 and Stability test level is 1.

At the bottom, the 'Flash Type' is set to 'QNSSI Newton'.

Εικόνα 6.5: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, για το ρευστό 1

Με τη χρήση της καρτέλας ‘Differential Liberation’ (διαφορική εκτόνωση), έγινε προσπάθεια εκτίμησης του συντελεστή μεταβολής όγκου του πετρελαίου, B_o , και του λόγου διαλυμένου αερίου προς πετρέλαιο, R_s . Στην καρτέλα προστέθηκαν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα και 11 σταδιακά βήματα πίεσης, με αρχική πίεση την πειραματική μετρούμενη πίεση κορεσμού στα 3114 psia και τελευταία την ατμοσφαιρική πίεση στα 14,7 psia, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.6**. Τα βήματα των πιέσεων επιλέχθηκαν τυχαία επειδή δεν υπήρχαν δεδομένα από πειραματική διαφορική εκτόνωση, αλλά το πλήθος τους με τη σταδιακή μείωση της πίεσης θεωρείται επαρκές για ρευστά μέχρι μέσης πτητικότητας.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Pressure Levels Consistency Checks Feed/K values/Output level/Stability test level/Standard conditions

Comments

Temperature (deg F) ☐ Scale ROV and GOR to oil shrinkage and cum. gas released relative to bubble point

☒ Improve saturation pressure estimate

[Copy Consistency Checks Table Contents](#)

No. of pres. levels (the row No. 0 is reserved for sat. pres): 10 [Tools](#)

No.	Pressure (psia)	Oil FVF (rb/stb)	GOR (scf/stb)	Oil SG	Gas Z Factor	Gas FVF (rcf/scf)	Gas SG (Air = 1)	Oil Viscosity (cp)	Gas Viscosity (cp)
	Weight	1	1	1	1	1	1	1	1
0	3114								
1	3000								
2	2500								
3	2000								
4	1500								
5	1000								
6	500								
7	200								
8	100								
9	50								
10	14.7								

Εικόνα 6.6: Εκτίμηση των B_o και R_s , για το ρευστό 1

Τα παραπάνω βήματα έδωσαν τα αποτελέσματα του **πίνακα 6.2**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Πίνακας 6.2: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 1

	Πειραματικά εκτιμώμενες τιμές	Εκτιμώμενες τιμές με χρήση της Peng- Robinson	Απόκλιση τιμών Winprop από τις πειραματικές τιμές
P_b (πίεση κορεσμού, psia)	3114	3469	+11,4%
p_b (πυκνότητα στο σημείο κορεσμού, g/ml)	0,631	0.650	+3%
p_{sto} (πυκνότητα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, g/ml)	0,8551	0,8526	-0,3%
B_o (rb/stb)	1,609	1,903	+18,3%
R_s (scf/stb)	848	1244	+46,7%

Τα πλήρη δεδομένα των εκτιμήσεων του λογισμικού φαίνονται στις **εικόνες 6.7, 6.8 και 6.9**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Saturation pressure calculation			
Equilibrium Properties at 3469.424 psia and 293.000 deg F			
Peng-Robinson Equations of State			
mole percent			
component	Feed	Phase01	Phase02
N2	0.20000	0.20000	0.44362
CO2	0.50000	0.50000	0.59258
H2S	0.00000	0.00000	0.00000
CH4	37.13000	37.13000	67.94527
C2H6	8.53000	8.53000	10.91314
C3H8	7.73000	7.73000	7.63005
IC4	1.39000	1.39000	1.14289
NC4	3.70000	3.70000	2.80914
IC5	1.51000	1.51000	0.94992
NC5	1.94000	1.94000	1.16087
FC6	2.83000	2.83000	1.34216
FC7	4.39000	4.39000	1.64756
FC8	4.65000	4.65000	1.41929
FC9	3.73000	3.73000	0.90939
FC10	3.21000	3.21000	0.62621
FC11	2.26000	2.26000	0.36206
C12+	16.30000	16.30000	0.10585
component	ln (fug, atm)	K-values w.r.t. phase 1	
		Phase01/02	Phase02
N2	4.34771E-01	4.50837E-01	2.21810E+00
CO2	1.56522E-01	8.43766E-01	1.18516E+00
H2S	0.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00
CH4	5.11180E+00	5.46469E-01	1.82993E+00
C2H6	2.78404E+00	7.81627E-01	1.27938E+00
C3H8	2.05227E+00	1.01310E+00	9.87070E-01
IC4	-1.21133E-01	1.21622E+00	8.22221E-01
NC4	6.80598E-01	1.31713E+00	7.59228E-01
IC5	-6.86354E-01	1.58960E+00	6.29088E-01
NC5	-5.56981E-01	1.67116E+00	5.98386E-01
FC6	-7.12341E-01	2.10854E+00	4.74261E-01
FC7	-8.23554E-01	2.66454E+00	3.75299E-01
FC8	-1.25890E+00	3.27629E+00	3.05223E-01
FC9	-2.02501E+00	4.10167E+00	2.43803E-01
FC10	-2.71423E+00	5.12608E+00	1.95081E-01
FC11	-3.55540E+00	6.24201E+00	1.60205E-01
C12+	-9.35779E+00	1.53990E+02	6.49393E-03
liquid vapour			
Z-factor	0.14738	0.14738	0.12785
Molar vol, m3/kmol	95.808	95.81	28.83
MW, g/mol	19396.160	19396.16	8280.57
Ideal H, BTU/lbmol	8314.253	8314.25	6182.56
Enthalpy, BTU/lbmol		47.365	15.864
Ideal Cp, BTU/lbmol-R		57.427	21.235
Cp, BTU/lbmol-R		62.508	51.351
Ideal S, BTU/lbmol-R		53.584	49.223
Entropy, BTU/lbmol-R		40.5821	14.0784
Density, lb/ft3		0.2031	0.0275
Viscosity, cp		0.0000	0.9163
IFT, dyne/cm		100.0000	0.0000
Phase volume %		100.0000	0.0000
Phase mole %		100.0000	0.0000
Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero			
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1			
Convergence status :			
Total iterations in phase equilibrium calculation		12	
Total iterations in phase stability test		61	
Residual sum of squares error		3.40179E-29	

Εικόνα 6.7: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, για το ρευστό 1

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```

Multiphase flash calculation
2-Phase EOS Flash: QNRS Method

Equilibrium Properties at      14.700    psia and    60.000 deg F
Peng-Robinson Equations of State

                                mole percent
                                -----
component      Feed      Phase01      Phase02
N2              0.20000    0.00059    0.33018
CO2             0.50000    0.01833    0.81443
H2S             0.00000    0.00000    0.00000
CH4            37.13000    0.27016    61.19189
C2H6           8.53000    0.37372    13.85437
C3H8           7.73000    1.28119    11.93974
IC4            1.39000    0.56194    1.93055
NC4            3.70000    2.00896    4.80390
IC5            1.51000    1.66313    1.41004
NC5            1.94000    2.49875    1.57525
FC6            2.83000    5.40734    1.14753
FC7            4.39000    10.09005    0.66904
FC8            4.65000    11.38726    0.25195
FC9            3.73000    9.34891    0.06201
FC10           3.21000    8.10360    0.01548
FC11           2.26000    5.71649    0.00363
C12+          16.30000    41.26958    0.00000

component      ln (fug, atm)      K-values w.r.t. phase 1
                                -----
                                Phase01/02      Phase02
N2              -5.71011E+00      1.77266E-03      5.64124E+02
CO2             -4.81424E+00      2.25059E-02      4.44327E+01
H2S             0.00000E+00      1.00000E+00      1.00000E+00
CH4            -4.92072E-01      4.41503E-03      2.26499E+02
C2H6           -1.98519E+00      2.69751E-02      3.70712E+01
C3H8           -2.14046E+00      1.07305E-01      9.31923E+00
IC4            -3.96781E+00      2.91075E-01      3.43554E+00
NC4            -3.05735E+00      4.18193E-01      2.39124E+00
IC5            -4.28853E+00      1.17949E+00      8.47825E-01
NC5            -4.17897E+00      1.58626E+00      6.30415E-01
FC6            -4.50041E+00      4.71216E+00      2.12217E-01
FC7            -5.04516E+00      1.50814E+01      6.63069E-02
FC8            -6.02689E+00      4.51960E+01      2.21259E-02
FC9            -7.43486E+00      1.50775E+02      6.63241E-03
FC10           -8.82836E+00      5.23359E+02      1.91073E-03
FC11           -1.02861E+01      1.57682E+03      6.34189E-04
C12+          -2.57406E+01      5.36591E+10      1.86362E-11

                                liquid      vapour
Z-factor              0.0099      0.9931
Molar vol, m3/kmol    14.32365    0.23461    23.52090
MW, g/mol             95.808      200.04      27.77
Ideal H, BTU/lbmol    9817.804    17235.87    4975.33
Enthalpy, BTU/lbmol   -2220.019    -13210.56    4954.55
Ideal Cp, BTU/lbmol-R 68.975      12.201
Cp, BTU/lbmol-R       87.559      12.261
Ideal S, BTU/lbmol-R  44.052      49.628
Entropy, BTU/lbmol-R  10.114      49.602
Density, lb/ft3        53.2289      0.0737
Viscosity, cp          1.187E+00    9.658E-03
IFT, dyne/cm           0.0000      23.9235
Phase volume %         0.6469      99.3531
Phase mole %           39.4964      60.5036

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Convergence status :
Total iterations in phase equilibrium calculation      4
Total iterations in phase split calculation            6
Residual sum of squares error                        1.63291E-21

```

Εικόνα 6.8: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, για το ρευστό 1

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Differential liberation calculation

Summary of Differential Vaporization at 293.0 deg F
Initial feed is 1.000E+00 lbmol of fluid

component	feed, %
N2	0.200
CO2	0.500
H2S	0.000
CH4	37.130
C2H6	8.530
C3H8	7.730
IC4	1.390
NC4	3.700
IC5	1.510
NC5	1.940
FC6	2.830
FC7	4.390
FC8	4.650
FC9	3.730
FC10	3.210
FC11	2.260
C12+	16.300

pressure, psia	gas, mole	oil, litre	oil S.G.	oil FVF(1)	solution GOR (2)	deviation factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot. vol(4)	IFT dyne/cm	oil vis, cp	gas vis, cp
3469.42	0.0000	66.8515	0.65006	1.90310	1243.79	0.8796	0.00540	0.9952	1.903	0.9163	0.2031	0.0275
3000.00	47.4737	63.3378	0.66522	1.80307	1064.02	0.8626	0.00612	0.9628	1.999	1.5582	0.2245	0.0241
2500.00	44.5886	60.0477	0.68153	1.70941	895.18	0.8545	0.00728	0.9361	2.161	2.5945	0.2505	0.0209
2000.00	40.0912	57.0746	0.69829	1.62477	743.37	0.8560	0.00911	0.9209	2.437	4.0840	0.2812	0.0183
1500.00	36.8154	54.3034	0.71579	1.54588	603.96	0.8660	0.01229	0.9236	2.946	6.0999	0.3178	0.0164
1000.00	34.8118	51.5983	0.73454	1.46888	472.14	0.8837	0.01881	0.9605	4.054	8.7110	0.3628	0.0149
500.00	35.8018	48.5935	0.75651	1.38334	336.57	0.9094	0.03871	1.0988	7.638	12.0821	0.4234	0.0136
200.00	27.1520	45.9578	0.77523	1.30831	233.76	0.9305	0.09902	1.4410	19.122	14.7863	0.4827	0.0123
100.00	13.8665	44.4089	0.78545	1.26421	181.25	0.9399	0.20006	1.8599	39.124	16.0341	0.5188	0.0114
50.00	14.0397	42.6187	0.79586	1.21325	128.09	0.9512	0.40491	2.3659	81.675	17.0276	0.5597	0.0105
14.70	33.8267	37.5622	0.81930	1.06930	0.00	0.9742	1.41064	3.2082	313.564	18.5380	0.6663	0.0095

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.5255
S.G. of residual oil at 60.0 deg F= 0.8761
API gravity of residual oil at 60.0 deg F= 30.0

- (1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
- (2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
- (3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
- (4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

Εικόνα 6.9: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, για το ρευστό 1

Όπως φαίνεται στον **πίνακα 6.2**, χρειάζεται να γίνει ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson, ώστε οι εκτιμήσεις του λογισμικού να πλησιάσουν τις εκτιμήσεις των πειραματικών διαδικασιών.

Η μεγαλύτερη αμφιβολία έγκειται στην αβεβαιότητα των στοιχείων του βαρέως κλάσματος. Για τον λόγο αυτό, για τη ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης επιλέγονται να ρυθμιστούν οι ακόλουθες παράμετροι του βαρέως κλάσματος στην καρτέλα ‘Regression Parameters’: πίεση κορεσμού (P_c), θερμοκρασία κορεσμού (T_c), ακεντρικός παράγοντας (ω) και volume shift (SH) του κλάσματος αυτού, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.10**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Component Properties Interaction Coefficients Viscosity Parameters Regression Controls Variable Bounds										
Comments										
Component	Pc (atm)	Vc (l/mol)	Tc (K)	Ace. factor	Mol. W	Vol. shift	Omega A	Omega B	Henry const.	V inf. (l/mol)
N2										
CO2										
H2S										
CH4										
C2H6										
C3H8										
IC4										
NC4										
IC5										
NC5										
FC6										
FC7										
FC8										
FC9										
FC10										
FC11										
C12+	X		X	X		X				

Εικόνα 6.10: Επιλογή των παραμέτρων που θα τροποποιηθούν για την ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης, για το ρευστό 1

Τη ίδια ακολουθία διεργασιών, στο λογισμικό Winprop, για τον χαρακτηρισμό του ρευστού, θα επαναληφθεί για την τροποποίηση των παραμέτρων ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη ταύτιση.

Για την εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού στο σημείο κορεσμού από το λογισμικό, επιλέγεται το ‘Saturation Pressure’, όπου προστέθηκαν η μετρούμενη πειραματικά θερμοκρασία ταμειυτήρα, $T=293\text{ }^{\circ}\text{F}$ και η εκτιμώμενη πίεσης κορεσμού, $P_b=3114\text{ psia}$. Επιπλέον, προστέθηκαν η πειραματική εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και η πειραματική εκτίμηση της πυκνότητας στο σημείο κορεσμού, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.11**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Calculations **Feed/K values/Output level/Stability test level**

Comments

Temperature (deg F)

Saturation Pressure Estimate (psia)

☒ Improve saturation pressure estimate

Calculation option

☒ Bubble or Upper dew point

☐ Lower dew point

Property	Measurements	Weight
Saturation pressure (psia)	3114	3
Liquid mass density (kg/m3)	631	2
Vapor mass density (kg/m3)		1
Liquid compressibility factor Z		1
Vapor compressibility factor Z		1
Liquid viscosity (cp)		1
Vapor viscosity (cp)		1

Εικόνα 6.11: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, tuning, για το ρευστό 1

Με την επιλογή της εκτόνωσης δύο φάσεων, ‘Two-phase Flash’, εκτιμάται η πυκνότητα στις επιλεγμένες συνθήκες από τον χρήστη, δηλαδή στην συγκεκριμένη περίπτωση σε πίεση $P=14.7$ atm και θερμοκρασία $T=60$ °F. Επιπλέον, προστέθηκε η πειραματική εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, στην καρτέλα ‘Experimental’, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.12**.

Calculations	Experimental	Experimental K-values	Plot Control
Properties	Measurements	Weight	
Liquid mass density (kg/m3)	855.1	2	
Vapor mass density (kg/m3)		1.0	
Liquid mole fraction		1.0	
Vapor mole fraction		1.0	
Liquid volume fraction		1.0	
Vapor volume fraction		1.0	
Liquid compressibility factor Z		1.0	
Vapor compressibility factor Z		1.0	
Liquid viscosity (cp)		1.0	
Vapor viscosity (cp)		1.0	

Εικόνα 6.12: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, με tuning, για το ρευστό 1

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Με τη χρήση της καρτέλας ‘Differential Liberation’ (διαφορική εκτόνωση), έγινε προσπάθεια εκτίμησης του συντελεστή μεταβολής όγκου του πετρελαίου, B_o , και του λόγου διαλυμένου αερίου προς πετρέλαιο, R_s . Στην καρτέλα προστέθηκαν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα και 11 σταδιακά βήματα πίεσης, με αρχική πίεση την πειραματική μετρούμενη πίεση κορεσμού στα 3114 psia και τελευταία την ατμοσφαιρική πίεση στα 14,7 psia. Παράλληλα, προστέθηκαν οι πειραματικά μετρούμενες πληροφορίες των B_o και R_s , όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.13**.

Pressure Levels Consistency Checks Feed/K values/Output level/Stability test level/Standard conditions

Comments

Temperature (deg F) ☐ Scale ROV and GOR to oil shrinkage and cum. gas released relative to bubble point

☒ Improve saturation pressure estimate

[Copy Consistency Checks Table Contents](#)

No. of pres. levels (the row No. 0 is reserved for sat. pres): 17 [Tools](#)

No.	Pressure (psia)	Oil FVF (rb/stb)	GOR (scf/stb)	Oil SG	Gas Z Factor	Gas FVF (rcf/scf)	Gas SG (Air = 1)	Oil Viscosity (cp)	Gas Viscosity (cp)
0	3114	1.609	848	1	1	1	1	1	1
1	3000								
2	2500								
3	2000								
4	1500								
5	1000								
6	900								
7	800								
8	700								
9	600								
10	500								
11	400								
12	300								
13	200								
14	150								
15	100								
16	50								
17	14.7								

Εικόνα 6.13: Εκτίμηση των B_o και R_s , με tuning, για το ρευστό 1+

Τα παραπάνω βήματα έδωσαν τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του **πίνακα 6.3**, με και χωρίς της χρήση tuning.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Πίνακας 6.3: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, με και χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 1

	Πειραματικές τιμές	Εκτιμώμενες τιμές με χρήση της Peng-Robinson	Εκτιμώμενες τιμές με tuning	Απόκλιση τιμών χωρίς tuning από τις πειραματικές τιμές	Απόκλιση τιμών με tuning από τις πειραματικές τιμές
P_b (πίεση κορεσμού, psia)	3114	3469	3135	+11,4%	+0,6%
ρ_b (πυκνότητα στο σημείο κορεσμού, g/ml)	0,631	0.650	0.597	+3%	-5,4%
ρ_{sto} (πυκνότητα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, g/ml)	0,8551	0,8526	0.7638	-0,3%	-10,7%
B_o (rb/stb)	1,609	1,903	1.823	+18,3%	+13,3%
R_s (scf/stb)	848	1244	1094	+46,7%	+29,0%

Οι παράμετροι P_c, T_c, ω και SH τροποποιήθηκαν από τις αρχικές τιμές του προγράμματος, με το tuning, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.14**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Summary of Regression Variables

Variable	Lower Bound	Upper Bound	Initial Value	Final Value	% Change
PC C12+	1.0023E+01	1.7569E+01	1.2530E+01	1.2215E+01	-2.51
TC C12+	7.0469E+02	1.0570E+03	8.8086E+02	9.3214E+02	5.82
AF C12+	7.1312E-01	1.1128E+00	9.2734E-01	7.1312E-01	-23.10
SH C12+	1.5392E-01	2.4604E-01	1.9998E-01	1.5392E-01	-23.03

Volume shift is reported in dimensionless units

$SH(i) = T(i)/b(i)$

where $b(i) = \omega_{gab}(i) * RT_c(i) / P_c(i)$: note ω_{gab} , P_c and T_c are potential regression variables i.e the divisor used in casting vshift to dimensionless form may also change with regression

Εικόνα 6.14: Τροποποίηση παραμέτρων με το tuning, για το ρευστό 1

Τα αποτελέσματα θεωρούνται ικανοποιητικά. Το κριτήριο είναι η αναμενόμενη πίεση κορεσμού μετά το tuning αναμένεται να αποκλίνει το λιγότερο δυνατό από την πειραματική εκτίμηση (επιθυμητά όρια απόκλισης $\pm 10\%$ από την εκτιμώμενη πειραματική τιμή). Η χρήση του splitting και lumping θα μπορούσε να βελτιώσει τα αποτελέσματα, αλλά δεν είναι αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τα πλήρη δεδομένα των εκτιμήσεων του λογισμικού με το tuning, φαίνονται στις εικόνες 6.15, 6.16 και 6.17.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```

Saturation pressure calculation
Results AFTER regression

Equilibrium Properties at 3135.138 psia and 293.000 deg F
Peng-Robinson Equations of State

      mole percent
      -----
component      Feed      Phase01      Phase02
N2              0.20000    0.20000    0.46238
CO2             0.50000    0.50000    0.60630
H2S             0.00000    0.00000    0.00000
CH4            37.13000    37.13000    69.58252
C2H6           8.53000    8.53000    10.83848
C3H8           7.73000    7.73000    7.36761
IC4            1.39000    1.39000    1.07692
NC4            3.70000    3.70000    2.63797
IC5            1.51000    1.51000    0.87083
NC5            1.94000    1.94000    1.05950
FC6            2.83000    2.83000    1.20222
FC7            4.39000    4.39000    1.44423
FC8            4.65000    4.65000    1.21780
FC9            3.73000    3.73000    0.76046
FC10           3.21000    3.21000    0.51037
FC11           2.26000    2.26000    0.28743
C12+          16.30000    16.30000    0.07497

component      ln (fug, atm)      K-values w.r.t. phase 1
                                      Phase01/02      Phase02
N2              3.24009E-01      4.32544E-01      2.31190E+00
CO2             8.44524E-02      8.24669E-01      1.21261E+00
H2S             0.00000E+00      1.00000E+00      1.00000E+00
CH4             5.01859E+00      5.33611E-01      1.87402E+00
C2H6            2.70318E+00      7.87011E-01      1.27063E+00
C3H8            1.97236E+00      1.04919E+00      9.53119E-01
IC4             -2.06555E-01      1.29072E+00      7.74761E-01
NC4             -6.01765E-01      1.40259E+00      7.12964E-01
IC5             -7.69255E-01      1.73397E+00      5.76711E-01
NC5             -6.38248E-01      1.83105E+00      5.46135E-01
FC6             -7.86838E-01      2.35398E+00      4.24812E-01
FC7             -8.94031E-01      3.03968E+00      3.28982E-01
FC8             -1.32877E+00      3.81837E+00      2.61892E-01
FC9             -2.09713E+00      4.90492E+00      2.03877E-01
FC10            -2.78915E+00      6.28950E+00      1.58995E-01
FC11            -3.63701E+00      7.86266E+00      1.27183E-01
C12+            -9.00660E+00      2.17423E+02      4.59933E-03

Z-factor      liquid      vapour
Molar vol, m3/kmol      0.16041      0.16041      0.14046
MW, g/mol      95.808      95.81      27.62
Ideal H, BTU/lbmol      19396.160      19396.16      8089.41
Enthalpy, BTU/lbmol      8922.248      8922.25      6239.90
Ideal Cp, BTU/lbmol-R      47.365      15.287
Cp, BTU/lbmol-R      56.365      20.264
Ideal S, BTU/lbmol-R      62.508      51.178
Entropy, BTU/lbmol-R      54.217      49.291
Density, lb/ft3      37.2872      12.2759
Viscosity, cp      0.1318      0.0246
IFT, dyne/cm      0.0000      0.7430
Phase volume %      100.0000      0.0000
Phase mole %      100.0000      0.0000

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Convergence status :
Total iterations in phase equilibrium calculation      3
Total iterations in phase stability test      38
Total iterations in phase split calculation      3
Residual sum of squares error      5.49483E-29

```

Εικόνα 6.15: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, με tuning, για το ρευστό 1

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```

Multiphase flash calculation
2-Phase EOS Flash: QNRS Method
Results AFTER regression

Equilibrium Properties at      14.700    psia and    60.000 deg F
Peng-Robinson Equations of State

```

component	mole percent		
	Feed	Phase01	Phase02
N2	0.20000	0.00068	0.33039
CO2	0.50000	0.01880	0.81479
H2S	0.00000	0.00000	0.00000
CH4	37.13000	0.30071	61.22285
C2H6	8.53000	0.39587	13.85116
C3H8	7.73000	1.32926	11.91721
IC4	1.39000	0.58136	1.91900
NC4	3.70000	2.04345	4.78367
IC5	1.51000	1.68097	1.39815
NC5	1.94000	2.51099	1.56647
FC6	2.83000	5.38528	1.15840
FC7	4.39000	10.04759	0.68894
FC8	4.65000	11.35561	0.26335
FC9	3.73000	9.33197	0.06532
FC10	3.21000	8.09178	0.01645
FC11	2.26000	5.70886	0.00384
C12+	16.30000	41.21683	0.00000

component	ln (fug, atm)	K-values w.r.t. phase 1	
		Phase01/02	Phase02
N2	-5.70945E+00	2.05153E-03	4.87442E+02
CO2	-4.81380E+00	2.30703E-02	4.33458E+01
H2S	0.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00
CH4	-4.91565E-01	4.91172E-03	2.03595E+02
C2H6	-1.98543E+00	2.85802E-02	3.49893E+01
C3H8	-2.14235E+00	1.11541E-01	8.96528E+00
IC4	-3.97382E+00	3.02948E-01	3.30089E+00
NC4	-3.06158E+00	4.27172E-01	2.34098E+00
IC5	-4.29700E+00	1.20228E+00	8.31752E-01
NC5	-4.18456E+00	1.60295E+00	6.23848E-01
FC6	-4.49098E+00	4.64890E+00	2.15105E-01
FC7	-5.01585E+00	1.45841E+01	6.85679E-02
FC8	-5.98266E+00	4.31200E+01	2.31911E-02
FC9	-7.38273E+00	1.42856E+02	7.00008E-03
FC10	-8.76762E+00	4.91791E+02	2.03338E-03
FC11	-1.02295E+01	1.48802E+03	6.72036E-04
C12+	-2.41265E+01	1.06707E+10	9.37149E-11

	liquid	vapour
Z-factor	0.0110	0.9931
Molar vol, m3/kmol	14.32251	0.26158
MW, g/mol	95.808	199.81
Ideal H, BTU/lbmol	9817.804	17221.12
Enthalpy, BTU/lbmol	-1334.688	-10947.74
Ideal Cp, BTU/lbmol-R	68.900	12.203
Cp, BTU/lbmol-R	84.568	12.263
Ideal S, BTU/lbmol-R	44.111	49.594
Entropy, BTU/lbmol-R	13.149	49.568
Density, lb/ft3	47.6857	0.0737
Viscosity, cp	4.000E-01	9.658E-03
IFT, dyne/cm	0.0000	15.4007
Phase volume %	0.7223	99.2777
Phase mole %	39.5470	60.4530

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Convergence status :
Total iterations in phase equilibrium calculation 4
Total iterations in phase split calculation 6
Residual sum of squares error 9.48629E-18

Εικόνα 6.16: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, με tuning, για το ρευστό 1

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Differential liberation calculation
Results AFTER regression

Summary of Differential Vaporization at 293.0 deg F
Initial feed is 1.000E+00 lbmol of fluid

component	feed, %												
N2	0.200												
CO2	0.500												
H2S	0.000												
CH4	37.130												
C2H6	8.530												
C3H8	7.730												
IC4	1.390												
NC4	3.700												
IC5	1.510												
NC5	1.940												
FC6	2.830												
FC7	4.390												
FC8	4.650												
FC9	3.730												
FC10	3.210												
FC11	2.260												
C12+	16.300												

pressure, psia	gas, mole	oil, litre	oil S.G.	oil FVF(1)	solution GOR (2)	deviation factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot. vol(4)	IFT dyne/cm	oil vis, cp	gas vis, cp
3135.14	0.0000	72.7590	0.59728	1.82260	1094.45	0.8733	0.00593	0.9534	1.823	0.7430	0.1318	0.0246
3000.00	15.8851	71.5449	0.60134	1.79219	1041.53	0.8692	0.00617	0.9457	1.850	0.8727	0.1346	0.0237
2500.00	53.1301	67.5060	0.61628	1.69101	864.49	0.8602	0.00732	0.9225	1.991	1.5157	0.1454	0.0207
2000.00	46.7113	63.9367	0.63142	1.60160	708.85	0.8606	0.00916	0.9102	2.231	2.4695	0.1574	0.0182
1500.00	42.0375	60.6767	0.64699	1.51994	568.78	0.8695	0.01234	0.9147	2.675	3.7946	0.1707	0.0164
1000.00	38.9969	57.5573	0.66336	1.44180	438.84	0.8863	0.01887	0.9522	3.645	5.5421	0.1856	0.0149
900.00	7.3135	56.9649	0.66666	1.42696	414.47	0.8902	0.02105	0.9685	3.977	5.9398	0.1886	0.0146
800.00	7.2885	56.3672	0.67002	1.41199	390.19	0.8943	0.02379	0.9896	4.397	6.3567	0.1918	0.0144
700.00	7.3047	55.7589	0.67347	1.39675	365.85	0.8987	0.02733	1.0171	4.943	6.7940	0.1950	0.0141
600.00	7.3824	55.1322	0.67704	1.38105	341.25	0.9032	0.03204	1.0540	5.680	7.2536	0.1983	0.0139
500.00	7.5603	54.4741	0.68077	1.36457	316.06	0.9080	0.03866	1.1047	6.724	7.7384	0.2017	0.0136
400.00	7.9203	53.7609	0.68478	1.34670	289.67	0.9131	0.04859	1.1780	8.311	8.2544	0.2054	0.0132
300.00	8.6702	52.9411	0.68925	1.32616	260.78	0.9185	0.06517	1.2914	11.002	8.8135	0.2095	0.0128
200.00	10.4936	51.8708	0.69476	1.29935	225.82	0.9251	0.09845	1.4868	16.531	9.4475	0.2145	0.0123
150.00	6.3180	51.1872	0.69812	1.28223	204.76	0.9288	0.13180	1.6574	22.167	9.8046	0.2175	0.0119
100.00	9.0075	50.1308	0.70283	1.25577	174.75	0.9354	0.19910	1.9199	33.869	10.2372	0.2217	0.0113
50.00	16.9630	47.9043	0.71104	1.19999	118.23	0.9503	0.40455	2.3843	71.540	10.8177	0.2289	0.0105
14.70	35.4831	42.5091	0.72388	1.06484	0.00	0.9743	1.41080	3.2008	276.074	11.2742	0.2357	0.0095

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.5487
S.G. of residual oil at 60.0 deg F= 0.7708
API gravity of residual oil at 60.0 deg F= 52.1

(1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
(2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
(3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
(4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

Εικόνα 6.17: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, με tuning, για το ρευστό 1

Η εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (MMP) του ρευστού με καθαρό διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), γίνεται με τη χρήση του λογισμικού, με χρήση της επιλογής ‘Multiple Contacs’. Η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί σε αυτή τη διπλωματική εργασία είναι η ‘Cell to Cell Simulation’, η οποία θα καθορίσει μόνο αν υπάρχει vaporizing ή condensing gas drive και όχι συνδυασμό αυτών των δύο μηχανισμών. Οι άλλες δύο διαθέσιμες επιλογές του προγράμματος, ‘Tie Line method’ και ‘Multiple Mixing Cell Simulation method’, καθορίζουν την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας λόγω του συνδυασμένου μηχανισμού vaporizing/condensing gas drive.

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν στην εκτίμηση της MMP είναι:

1. Στην καρτέλα ‘Conditions/Method’ της επιλογής ‘Multiple Contacs’, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.18**, τέθηκε η θερμοκρασία του ταμιευτήρα T=293 °F. Επιπλέον, στο ‘Solvent increment ratio’ τέθηκε η τιμή 0,01. Αυτό σημαίνει ότι σε

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

κάθε βήμα, το μοριακό κλάσμα του εισπιεζόμενου αερίου προς το ρευστό του ταμιευτήρα θα αυξάνεται κατά 0,01. Δηλαδή, θα υπάρχουν 100 μίγματα εισπιεζόμενου αερίου και πετρελαίου και σε καθένα από αυτά θα γίνεται εκτόνωση (flash).

2. Επιπρόσθετα, στο 'Equilibrium gas/original oil mixing ratio' τέθηκε η τιμή 0,1. Αυτό σημαίνει ότι, σε περίπτωση που βρεθεί το μίγμα σε διφασική περιοχή, τότε το λογισμικό θα αφαιρέσει την υγρή φάση και θα αναμίξει την αέρια φάση με φρέσκο πετρέλαιο, σε αναλογία 0,1 αέριο προς πετρέλαιο. Σε επόμενη στιγμή, πάλι θα αφαιρείται το πετρέλαιο και θα αναμιγνύεται το εναπομείναν αέριο με φρέσκο πετρέλαιο, πάλι με αναλογία 0,1. Αυτή η διαδικασία προσομοιάζει την vaporizing gas drive και γίνονται μέχρι πενήντα εκτόνωσης.
3. Αντίστοιχη διαδικασία συμβαίνει για την προσομοίωση του condensing gas drive. Δηλαδή, ξεκινώντας από ένα σημείο που βρίσκεται σε διφασική περιοχή, σε ένα τριμερές διάγραμμα (ternary diagram), αφαιρείται η αέρια φάση ενώ το εναπομείναν πετρέλαιο έρχεται σε επαφή με φρέσκο αέριο, σε αναλογία 0,1 αέριο προς πετρέλαιο και γίνονται μέχρι πενήντα εκτονώσεις.

Conditions/Method	
Compositions	Feed/K values/Output level/Stability test level
Comments	
Temperature (deg F)	293
Solvent increment ratio	0.01
Equilibrium gas/original oil mixing ratio	0.1
Pressure Data	
Pressure (psia)	500
Pressure step(psia)	500
No. of pressure steps	15
MMP / MME calculation method selection	
<input checked="" type="radio"/> Cell to Cell Simulation	
<input type="radio"/> Semi-analytical (Key Tie Lines) Method	
<input type="radio"/> Multiple Mixing-Cell Method	

Εικόνα 6.18: Επιλογή συνθηκών για εκτίμηση MMP, για το ρευστό 1

4. Στην καρτέλα 'Compositions', έγινε ομαδοποίηση των συστατικών σε τρεις ομάδες, ελαφριά (Light: N₂, CH₄), ενδιάμεσα (Intermediate: CO₂, H₂S, C₂, C₃, C₄,

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

C₅, C₆) και βαριά (Heavy: C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂₊), όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.19**. Επιπλέον, έχει επιλεγεί ότι το εισπνεζόμενο αέριο θα είναι 100% καθαρό διοξείδιο του άνθρακα (CO₂).

Conditions/Method Compositions **Feed/K values/Output level/Stability test level**

Composition range for calculation

Make-up gas fraction

Make-up gas fraction step

No. of make-up gas fraction steps

Component	Primary gas	Make-up gas	Pseudo
Sum	1	0	
N2	0	0	1
CO2	1	0	2
H2S	0	0	2
CH4	0	0	1
C2H6	0	0	2
C3H8	0	0	2
IC4	0	0	2
NC4	0	0	2
IC5	0	0	2
NC5	0	0	2
FC6	0	0	2
FC7	0	0	3
FC8	0	0	3
FC9	0	0	3
FC10	0	0	3
FC11	0	0	3

Normalize Composition

Εικόνα 6.19: Ομαδοποίηση συστατικών, για το ρευστό 1

Επιτεύχθηκε αναμιξιμότητα των ρευστών στις πιέσεις που φαίνονται στο **πίνακα 6.4** και στην **εικόνα 6.20**.

Πίνακας 6.4: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 1

Τύπος αναμιξιμότητας	Πίεση αναμιξιμότητας (psia)
First contact miscibility	4225
Multiple contact miscibility (condensing gas drive)	4200

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```
Multiple contact calculations

SUMMARY OF MULTIPLE CONTACT MISCIBILITY
CALCULATIONS AT TEMPERATURE = 293.000 deg F

FIRST CONTACT MISCIBILITY ACHIEVED
AT PRESSURE 0.42250E+04 psia
MAKE UP GAS MOLE FRACTION = 0.00000E+00

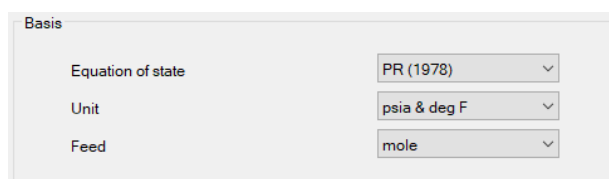
MULTIPLE CONTACT MISCIBILITY ACHIEVED
AT PRESSURE = 0.42000E+04 psia
MAKE UP GAS MOLE FRACTION = 0.00000E+00
BY BACKWARD CONTACTS - CONDENSING GAS DRIVE

WinProp 2012.10
Total EOS calls without derivatives = 439858
Total EOS calls with derivatives = 147064
Total calculations performed = 14
```

Εικόνα 6.20: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 1

6.4.2 Ρευστό 2

Επιλέχθηκε, στην καρτέλα ‘Titles/EOS/Units’, η χρήση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson του 1978, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.21**.



Basis	
Equation of state	PR (1978)
Unit	psia & deg F
Feed	mole

Εικόνα 6.21: Επιλογή καταστατικής εξίσωσης για χρήση στις εκτιμήσεις στο λογισμικό, για το ρευστό 2

Στην ενότητα ‘Component Selection/Properties’ επιλέγονται τα συστατικά από το άζωτο μέχρι και το ενδεκάνιο από την καρτέλα ‘Ins Lib’ ως συστατικά τα οποία θεωρούνται γνωστά κι επομένως λαμβάνονται απευθείας από τη βάση δεδομένων ιδιοτήτων συστατικών του λογισμικού. Στη συνέχεια προστίθεται το βαρύ κλάσμα ως συστατικό οι ιδιότητες του οποίου καθορίζονται από το χρήστη καθώς ποικίλουν μεταξύ διαφορετικών ρευστών. Στην περίπτωση αυτή, επιλέχθηκε το όνομα ‘C₁₂₊’ και προστέθηκαν το μοριακό βάρος ($MW_{C_{12+}} = 297.1 \text{ g/mol}$) και η πυκνότητα ($\rho_{C_{12+}} = 0.856 \text{ g/ml}$). Επιπλέον επιλέχθηκαν οι συσχετίσεις του Twu, τόσο για την εκτίμηση των κρίσιμων όσο και των φυσικών ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος. Για την εκτίμηση του ακεντρικού παράγοντα του βαρέως κλάσματος επιλέχθηκε η συσχέτιση των Lee-Kessler.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Το αποτέλεσμα των συστατικών φαίνεται στην **εικόνα 6.22**.

Component

Int. Coef.

Viscosity

Aqueous Phase

Comments

No. of components: 17

☐ Use temperature-dependent volume shifts

Ins Lib

Ins Own

Del

No.	Component	HC	Pc (atm)	Tc (K)	Acentric fact.	Mol. weight	Vol. shift	Z (Rackett)	Vc (l/mol)	Vc(Viscosity)	Omega A	Omega B	SG	Tb (deg F)	Parachor
1	N2	0	33.5	126.2	0.04	28.013	-0.128388336	0.2905	0.0895	0.0895	0.4572355289...	0.0777960739...	0.809	-320.35	41
2	CO2	3	72.8	304.2	0.225	44.01	-0.09434672	0.2736	0.094	0.094	0.4572355289...	0.0777960739...	0.818	-109.21	78
3	H2S	4	88.2	373.2	0.1	34.08	-0.11547776	0.2851	0.0985	0.0985	0.4572355289...	0.0777960739...	0.801	-76.63	80.1
4	CH4	1	45.4	190.6	0.008	16.043	-0.153860496	0.2876	0.099	0.099	0.4572355289...	0.0777960739...	0.3	-258.61	77
5	C2H6	1	48.2	305.4	0.098	30.07	-0.12401104	0.2789	0.148	0.148	0.4572355289...	0.0777960739...	0.356	-127.57	108
6	C3H8	1	41.9	369.8	0.152	44.097	-0.094161584	0.2763	0.203	0.203	0.4572355289...	0.0777960739...	0.507	-43.69	150.3
7	IC4	1	36	408.1	0.176	58.124	-0.064312128	0.275	0.263	0.263	0.4572355289...	0.0777960739...	0.563	10.67	181.5
8	NC4	1	37.5	425.2	0.193	58.124	-0.064312128	0.2728	0.255	0.255	0.4572355289...	0.0777960739...	0.584	31.19	189.9
9	IC5	1	33.4	460.4	0.227	72.151	-0.034462672	0.2716	0.306	0.306	0.4572355289...	0.0777960739...	0.625	82.13	225
10	NC5	1	33.3	489.6	0.251	72.151	-0.034462672	0.2685	0.304	0.304	0.4572355289...	0.0777960739...	0.631	96.89	231.5
11	FC6	1	32.46	507.5	0.27504	86	-0.004992	0.2712612671	0.344	0.344	0.4572355289...	0.0777960739...	0.69	146.93	250.1088
12	FC7	1	30.9700004935	543.2	0.308301	96	0.0174472131...	0.2664161136...	0.381	0.381	0.4572355289...	0.0777960739...	0.727	199.13	278.4548
13	FC8	1	29.12	570.5	0.351327	107	0.0366873244...	0.2641170102...	0.421	0.421	0.4572355289...	0.0777960739...	0.749	242.33	309.0222
14	FC9	1	26.94	598.5	0.390781	121	0.0580406429...	0.2622230655...	0.471	0.471	0.4572355289...	0.0777960739...	0.768	289.13	347.2198
15	FC10	1	25.0100004935	622.1	0.443774	134	0.0754024616...	0.2596710585...	0.521	0.521	0.4572355289...	0.0777960739...	0.782	330.53	381.9168
16	FC11	1	23.1700004935	643.6	0.477482	147	0.0908783767...	0.2565157139...	0.574	0.574	0.4572355289...	0.0777960739...	0.793	370.13	415.8702
17	C12+	1	12.04000189	814.499566354	0.8517612897	297.1	0.2003245117...	0.22942965503	1.19294825525	1.19294825525	0.4572355289...	0.0777960739...	0.856	706.363400744	754.04249

4

Calculate Volume Shift

Calculate Aqueous Solubility

Zero Volume Shift

Default Aqueous Solubility

No Aqueous Solubility

First Set

Reset to 1st Set

Delete Set

Auto-Change

Download Data

Εικόνα 6.22: Επιλογή συστατικών, για το ρευστό 2

Επίσης έγινε χρήση του συντελεστή διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου (Calculate Volume Shift), όπως φαίνεται στο κάτω μέρος στην **εικόνα 6.22** και στην αντίστοιχη στήλη 'Vol. Shift' ενεργοποιώντας τις τιμές του συντελεστή που αποδίδει το λογισμικό σε κάθε συστατικό.

Στην συνέχεια, στην ενότητα 'Composition', προστέθηκε η ποσοστιαία % mol συμμετοχή των συστατικών στο μίγμα, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.23**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Component	Primary	Secondary
N2	1.478	0.0
CO2	1.36	0.0
H2S	0	0.0
CH4	5.962	0.0
C2H6	2.256	0.0
C3H8	4.464	0.0
IC4	1.056	0.0
NC4	2.866	0.0
IC5	1.202	0.0
NC5	1.6	0.0
FC6	2.702	0.0
FC7	5.38	0.0
FC8	6.55	0.0
FC9	4.912	0.0
FC10	4.58	0.0
FC11	3.836	0.0
C12+	49.796	0.0
Sum	100	0

Normalize Composition

Εικόνα 6.23: Προσθήκη ποσοστιαίας συμμετοχής των συστατικών στο μίγμα, για το ρευστό 2

Για την εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού στο σημείο κορεσμού από το λογισμικό, επιλέγεται το ‘Saturation Pressure’, εφόσον δηλωθεί η μετρούμενη πειραματικά θερμοκρασία ταμιευτήρα, $T=260\text{ }^{\circ}\text{F}$. Επιπλέον προστέθηκε η εκτιμώμενη πίεσης κορεσμού, $P_b=632\text{ psia}$ ως αρχική εκτίμηση της ζητούμενη πίεσης κορεσμού, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.24**. Η εισαγωγή της πίεσης κορεσμού βοηθάει το λογισμικό ώστε να έχει σημείο αναφοράς για την ορθότερη εκτίμηση του σημείου κορεσμού και την πυκνότητα του ρευστού σε αυτή την πίεση.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Calculations
Feed/K values/Output level/Stability test level

Comments

Temperature (deg F)
260

Saturation Pressure Estimate (psia)
632

☒ Improve saturation pressure estimate

Calculation option
☒ Bubble or Upper dew point
☐ Lower dew point

Property	Measurements	Weight
Saturation pressure (psia)		1.0
Liquid mass density (kg/m3)		1.0
Vapor mass density (kg/m3)		1.0
Liquid compressibility factor Z		1.0
Vapor compressibility factor Z		1.0
Liquid viscosity (cp)		1.0
Vapor viscosity (cp)		1.0

Εικόνα 6.24: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, για το ρευστό 2

Με την επιλογή της εκτόνωσης δύο φάσεων, ‘Two-phase Flash’, εκτιμάται η πυκνότητα στις επιλεγμένες συνθήκες από τον χρήστη, δηλαδή στην συγκεκριμένη περίπτωση σε πίεση $P=14.7$ atm και θερμοκρασία $T=60$ °F, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.25**, προκειμένου να προσομοιωθεί η άμεση εκτόνωση του ρευστού του ταμιευτήρα σε συνθήκες επιφάνειας και να εκτιμηθεί η ακρίβεια προσδιορισμού της πυκνότητας του πετρελαίου σε sc.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Calculations
Experimental
Experimental K-values
Plot Control

Comments

Pressure Data

Pressure (psia)
14.7

Pressure step (psia)
0

No. of pressure steps:
1

Temperature Data

Temperature (deg F)
60

Temperature step (deg F)
0

No. of temperature steps:
1

Feed specification

Feed
Mixed

Primary mole fraction
1

Mole fraction step:
0

No. of mole fraction steps:
1

K-Values

K-values
Internal

Phase Number
1

Output level/Stability test level

Output level
1

Stability test level
1

Flash Type:
QNSSI/Newton

Εικόνα 6.25: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, για το ρευστό 2

Με τη χρήση της καρτέλας ‘Differential Liberation’ (διαφορική εκτόνωση), έγινε προσπάθεια εκτίμησης του συντελεστή μεταβολής όγκου του πετρελαίου, B_o , και του λόγου διαλυμένου αερίου προς πετρέλαιο, R_s . Στην καρτέλα προστέθηκαν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα και 10 σταδιακά βήματα πίεσης, με αρχική πίεση την πειραματική μετρούμενη πίεση κορεσμού στα 632 psia και τελευταία την ατμοσφαιρική πίεση στα 14,7 psia, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.26**. Τα βήματα των πιέσεων επιλέχθηκαν τυχαία επειδή δεν υπήρχαν δεδομένα από πειραματική διαφορική εκτόνωση, αλλά το πλήθος τους με τη σταδιακή μείωση της πίεσης θεωρείται επαρκές για ρευστά μέχρι μέσης πτητικότητας.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Pressure Levels Consistency Checks Feed/K values/Output level/Stability test level/Standard conditions

Comments

Temperature (deg F) ☐ Scale ROV and GOR to oil shrinkage and cum. gas released relative to bubble point

☒ Improve saturation pressure estimate

No. of pres. levels (the row No. 0 is reserved for sat. pres): 10

No.	Pressure (psia)	Oil FVF (rb/stb)	GOR (scf/stb)	Oil SG	Gas Z Factor	Gas FVF (rcf/scf)	Gas SG (Air = 1)	Oil Viscosity (cp)	Gas Viscosity (cp)
0	632	1	1	1	1	1	1	1	1
1	600								
2	500								
3	400								
4	300								
5	250								
6	200								
7	150								
8	100								
9	50								
10	14.7								

Εικόνα 6.26: Εκτίμηση των B_o και R_s , για το ρευστό 2

Τα παραπάνω βήματα έδωσαν τα αποτελέσματα του **πίνακα 6.5**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Πίνακας 6.5: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 2

	Πειραματικά εκτιμώμενες τιμές	Εκτιμώμενες τιμές με χρήση της Peng- Robinson	Απόκλιση τιμών Winprop από τις πειραματικές τιμές
P_b (πίεση κορεσμού, psia)	632	542	-14,2%
p_b (πυκνότητα στο σημείο κορεσμού, g/ml)	0,740	0,728	-1,2%
p_{sto} (πυκνότητα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, g/ml)	0,827	0,796	-3,7%
B_o (rb/stb)	1,204	1,181	-1,9%
R_s (scf/stb)	135	152	+12,6%

Τα πλήρη δεδομένα των εκτιμήσεων του λογισμικού φαίνονται στις **εικόνες 6.27, 6.28 και 6.29**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```

Saturation pressure calculation
Equilibrium Properties at 542.206 psia and 260.000 deg F
Peng-Robinson Equations of State

```

component	mole percent		
	Feed	Phase01	Phase02
N2	1.47800	1.47800	20.85810
CO2	1.36000	1.36000	5.34718
H2S	0.00000	0.00000	0.00000
CH4	5.96200	5.96200	51.46528
C2H6	2.25600	2.25600	7.80575
C3H8	4.46400	4.46400	7.59020
IC4	1.05600	1.05600	1.05265
NC4	2.86600	2.86600	2.39915
IC5	1.20200	1.20200	0.58565
NC5	1.60000	1.60000	0.68307
FC6	2.70200	2.70200	0.65121
FC7	5.38000	5.38000	0.71118
FC8	6.55000	6.55000	0.49870
FC9	4.91200	4.91200	0.20153
FC10	4.58000	4.58000	0.10135
FC11	3.83600	3.83600	0.04793
C12+	49.79600	49.79600	0.00108

component	ln (fug, atm)	K-values w.r.t. phase 1	
		Phase01/02	Phase02
N2	2.07956E+00	7.08598E-02	1.41124E+01
CO2	6.23881E-01	2.54340E-01	3.93175E+00
H2S	0.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00
CH4	2.92732E+00	1.15845E-01	8.63222E+00
C2H6	9.50715E-01	2.89018E-01	3.45999E+00
C3H8	8.50685E-01	5.88126E-01	1.70031E+00
IC4	-1.18301E+00	1.00318E+00	9.96826E-01
NC4	-3.74282E-01	1.19459E+00	8.37109E-01
IC5	-1.84384E+00	2.05241E+00	4.87232E-01
NC5	-1.70319E+00	2.34236E+00	4.26920E-01
FC6	-1.80467E+00	4.14920E+00	2.41010E-01
FC7	-1.77733E+00	7.56492E+00	1.32189E-01
FC8	-2.18964E+00	1.31342E+01	7.61370E-02
FC9	-3.16213E+00	2.43736E+01	4.10280E-02
FC10	-3.91573E+00	4.51908E+01	2.21284E-02
FC11	-4.72875E+00	8.00390E+01	1.24939E-02
C12+	-9.34054E+00	4.62687E+04	2.16129E-05

	liquid	vapour
Z-factor	0.2921	0.9550
Molar vol, m3/kmol	0.25976	0.84922
MW, g/mol	189.078	27.30
Ideal H, BTU/lbmol	34393.107	6817.86
Enthalpy, BTU/lbmol	10540.057	6520.60
Ideal Cp, BTU/lbmol-R	91.149	12.440
Cp, BTU/lbmol-R	107.996	13.250
Ideal S, BTU/lbmol-R	96.336	50.950
Entropy, BTU/lbmol-R	76.875	50.632
Density, lb/ft3	45.4408	2.0068
Viscosity, cp	0.4831	0.0160
IFT, dyne/cm	0.0000	10.7371
Phase volume %	100.0000	0.0000
Phase mole %	100.0000	0.0000

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Convergence status :
Total iterations in phase equilibrium calculation 6
Total iterations in phase stability test 31
Residual sum of squares error 1.08894E-28

Εικόνα 6.27: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, για το ρευστό 2

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```

Multiphase flash calculation
2-Phase EOS Flash: QNRS Method

Equilibrium Properties at      14.700   psia and   60.000 deg F
Peng-Robinson Equations of State

----- mole percent -----
component      Feed      Phase01      Phase02
N2              1.47800      0.02114      9.75830
CO2             1.36000      0.19912      7.95804
H2S             0.00000      0.00000      0.00000
CH4            5.96200      0.18945     38.77120
C2H6           2.25600      0.36253     13.01785
C3H8           4.46400      1.99245     18.51141
IC4            1.05600      0.77471      2.65474
NC4            2.86600      2.35662      5.76116
IC5            1.20200      1.22576      1.06693
NC5            1.60000      1.68706      1.10519
FC6            2.70200      3.05534      0.69374
FC7            5.38000      6.24663      0.45439
FC8            6.55000      7.66914      0.18920
FC9            4.91200      5.76867      0.04298
FC10           4.58000      5.38377      0.01165
FC11           3.83600      4.51035      0.00322
C12+          49.79600     58.55726      0.00000

component      ln (fug, atm)      K-values w.r.t. phase 1
                                     Phase01/02      Phase02
N2              -2.32355E+00      2.16613E-03      4.61652E+02
CO2             -2.53494E+00      2.50212E-02      3.99662E+01
H2S             0.00000E+00      1.00000E+00      1.00000E+00
CH4            -9.48182E-01      4.88625E-03      2.04656E+02
C2H6           -2.04752E+00      2.78484E-02      3.59087E+01
C3H8           -1.70220E+00      1.07634E-01      9.29076E+00
IC4            -3.64976E+00      2.91822E-01      3.42674E+00
NC4            -2.87616E+00      4.09053E-01      2.44467E+00
IC5            -4.56813E+00      1.14887E+00      8.70420E-01
NC5            -4.53417E+00      1.52649E+00      6.55099E-01
FC6            -5.00457E+00      4.40417E+00      2.27057E-01
FC7            -5.43315E+00      1.37473E+01      7.27416E-02
FC8            -6.31464E+00      4.05345E+01      2.46704E-02
FC9            -7.80302E+00      1.34230E+02      7.44990E-03
FC10           -9.11458E+00      4.62069E+02      2.16418E-03
FC11           -1.04083E+01      1.40284E+03      7.12838E-04
C12+           -2.06072E+01      4.52681E+08      2.20906E-09

Z-factor              liquid      vapour
Molar vol, m3/kmol    3.74870      0.27231      23.50730
MW, g/mol             189.078      216.66       32.30
Ideal H, BTU/lbmol    18369.294      20720.66      5004.93
Enthalpy, BTU/lbmol   -8584.505      -10971.51      4982.40
Ideal Cp, BTU/lbmol-R 78.568       12.499
Cp, BTU/lbmol-R       98.381       12.565
Ideal S, BTU/lbmol-R  73.675       52.107
Entropy, BTU/lbmol-R  38.736       52.079
Density, lb/ft3        49.6712      0.0858
Viscosity, cp          1.0642       0.0106
IFT, dyne/cm          0.0000      18.4861
Phase volume %         6.1772      93.8228
Phase mole %           85.0381     14.9619

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Convergence status :
Total iterations in phase equilibrium calculation      4
Total iterations in phase split calculation            9
Residual sum of squares error                          5.42912E-27

```

Εικόνα 6.28: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, για το ρευστό 2

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Differential liberation calculation

Summary of Differential Vaporization at 260.0 deg F
Initial feed is 1.000E+02 lbmol of fluid

component	feed, %											
N2	1.478											
CO2	1.360											
H2S	0.000											
CH4	5.962											
C2H6	2.256											
C3H8	4.464											
IC4	1.056											
NC4	2.866											
IC5	1.202											
NC5	1.600											
FC6	2.702											
FC7	5.380											
FC8	6.550											
FC9	4.912											
FC10	4.580											
FC11	3.836											
C12+	49.796											
pressure, psia	gas, mole	oil, litre	oil S.G.	FVF(1)	solution GOR (2)	deviation factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot. vol(4)	IFT dyne/cm	oil vis, cp	gas vis, cp
542.21	0.0000	11782.5416	0.72789	1.18060	151.95	0.9550	0.03585	0.9423	1.181	10.7371	0.4831	0.0160
600.00	0.0000	11771.3758	0.72858	1.17948	151.95	0.9509	0.03226	0.9423	1.179	10.5084	0.4871	0.0161
500.00	453.0169	11750.7794	0.72880	1.17741	145.91	0.9553	0.03889	0.9534	1.219	10.9353	0.4863	0.0158
400.00	1126.2796	11669.2187	0.73112	1.16924	130.90	0.9566	0.04867	0.9896	1.352	11.4308	0.4944	0.0154
300.00	1208.7213	11577.5719	0.73373	1.16006	114.79	0.9584	0.06502	1.0500	1.590	11.9651	0.5033	0.0148
250.00	636.5714	11527.7030	0.73515	1.15506	106.30	0.9592	0.07809	1.0978	1.790	12.2474	0.5080	0.0144
200.00	693.9255	11470.9867	0.73674	1.14938	97.05	0.9602	0.09771	1.1674	2.105	12.5481	0.5131	0.0140
150.00	796.1071	11401.9866	0.73862	1.14247	86.44	0.9615	0.13045	1.2760	2.664	12.8767	0.5191	0.0134
100.00	1022.6237	11305.2034	0.74111	1.13277	72.81	0.9633	0.19605	1.4640	3.896	13.2570	0.5271	0.0126
50.00	1778.9491	11110.5884	0.74553	1.11327	49.10	0.9683	0.39415	1.8437	8.333	13.7750	0.5425	0.0114
14.70	3684.3392	10620.0201	0.75385	1.06411	0.00	0.9808	1.35794	2.5987	37.814	14.4021	0.5764	0.0098

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.8470
S.G. of residual oil at 60.0 deg F = 0.8022
API gravity of residual oil at 60.0 deg F = 44.9

- (1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
- (2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
- (3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
- (4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

Εικόνα 6.29: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, για το ρευστό 2

Όπως φαίνεται στον **πίνακα 6.5**, χρειάζεται να γίνει ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson, ώστε οι εκτιμήσεις του λογισμικού να πλησιάσουν τις εκτιμήσεις των πειραματικών διαδικασιών.

Η μεγαλύτερη αμφιβολία έγκειται στην αβεβαιότητα των στοιχείων του βαρέως κλάσματος. Για τον λόγο αυτό, για τη ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης επιλέγονται να ρυθμιστούν οι ακόλουθες παράμετροι του βαρέως κλάσματος στην καρτέλα ‘Regression Parameters’: πίεση κορεσμού (P_c), θερμοκρασία κορεσμού (T_c), ακεντρικός παράγοντας (ω) και volume shift (SH) του κλάσματος αυτού, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.30**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Component Properties Interaction Coefficients Viscosity Parameters Regression Controls Variable Bounds										
Comments										
Component	Pc (atm)	Vc (l/mol)	Tc (K)	Ace. factor	Mol. W	Vol. shift	Omega A	Omega B	Henry const.	V inf. (l/mol)
N2										
CO2										
H2S										
CH4										
C2H6										
C3H8										
IC4										
NC4										
IC5										
NC5										
FC6										
FC7										
FC8										
FC9										
FC10										
FC11										
C12+	X		X	X		X				

Εικόνα 6.30: Επιλογή των παραμέτρων που θα τροποποιηθούν για την ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης, για το ρευστό 2

Τη ίδια ακολουθία διεργασιών, στο λογισμικό Winprop, για τον χαρακτηρισμό του ρευστού, θα επαναληφθεί για την τροποποίηση των παραμέτρων ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη ταύτιση.

Για την εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού στο σημείο κορεσμού από το λογισμικό, επιλέγεται το ‘Saturation Pressure’, όπου προστέθηκαν η μετρούμενη πειραματικά θερμοκρασία ταμειυτήρα, $T=293\text{ }^{\circ}\text{F}$ και η εκτιμώμενη πίεσης κορεσμού, $P_b=632\text{ psia}$. Επιπλέον, προστέθηκαν η πειραματική εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και η πειραματική εκτίμηση της πυκνότητας στο σημείο κορεσμού, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.31**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Calculations
Feed/K values/Output level/Stability test level

Comments

Temperature (deg F)
260

Saturation Pressure Estimate (psia)
632

☒ Improve saturation pressure estimate

Calculation option
☒ Bubble or Upper dew point
☐ Lower dew point

Property	Measurements	Weight
Saturation pressure (psia)	632	2
Liquid mass density (kg/m3)	740	2
Vapor mass density (kg/m3)		1.0
Liquid compressibility factor Z		1.0
Vapor compressibility factor Z		1.0
Liquid viscosity (cp)		1.0
Vapor viscosity (cp)		1.0

Εικόνα 6.31: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, tuning, για το ρευστό 2

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια να γίνει tuning με χρήση της εκτόνωσης δύο φάσεων (Two-phase Flash) και της διαφορικής εκτόνωσης (Differential Liberation). Τα αποτελέσματα είχαν πολύ μικρή διαφορά και λαμβάνοντας υπόψη ότι υπάρχει αρκετή αβεβαιότητα στα αποτελέσματα και λόγω πιο χρονοβόρας διεργασίας, δεν κρίθηκε σωστό να προταθεί η ρυθμισμένη με tuning καταστατική εξίσωση με όλα τα βήματα. Παρ' όλα αυτά, στον **πίνακα 6.6** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα με εκτόνωση δύο φάσεων και διαφορικής εκτόνωσης. Ενώ τα τελικά συγκεντρωτικά αποτελέσματα, με tuning (χρήση μόνο saturation pressure) και χωρίς τη χρήση tuning, φαίνονται στον **πίνακα 6.7**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Πίνακας 6.6: Παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, με tuning (Saturation Pressure, Two-phase Flash, Differential Liberation), για το ρευστό 2

	Εκτιμώμενες τιμές με tuning (με χρήση στο tuning: Saturation Pressure, Two-phase Flash, Differential Liberation)
P_b (πίεση κορεσμού, psia)	631
p_b (πυκνότητα στο σημείο κορεσμού, g/ml)	0,727
p_{sto} (πυκνότητα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, g/ml)	0,781
B_o (rb/stb)	1,159
R_s (scf/stb)	149

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Πίνακας 6.7: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, με και χωρίς τη χρήση tuning (μόνο saturation pressure), για το ρευστό 2

	Πειραματικά εκτιμώμενες τιμές	Εκτιμώμενες τιμές με χρήση της Peng- Robinson	Εκτιμώμενες τιμές με tuning (μόνο saturation pressure)	Απόκλιση τιμών χωρίς tuning από τις πειραματικές τιμές	Απόκλιση τιμών με tuning από τις πειραματικές τιμές
P_b (πίεση κορεσμού, psia)	632	542	632	-14,2%	0%
p_b (πυκνότητα στο σημείο κορεσμού, g/ml)	0,740	0,728	0,740	-1,2%	0%
P_{sto} (πυκνότητα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, g/ml)	0,827	0,796	0,798	-3,7%	-3,5%
B_o (rb/stb)	1,204	1,181	1,164	-1,9%	-3,3%
R_s (scf/stb)	135	152	152	+12,6%	+12,6%

Οι παράμετροι P_c και T_c τροποποιήθηκαν από τις αρχικές τιμές του προγράμματος, με το tuning, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.32**.

Summary of Regression Variables

Variable	Lower Bound	Upper Bound	Initial Value	Final Value	% Change
PC C12+	9.6320E+00	1.7312E+01	1.2040E+01	1.3110E+01	8.89
TC C12+	6.5159E+02	9.7739E+02	8.1450E+02	8.9313E+02	9.65
AF C12+	6.7353E-01	1.0221E+00	8.5176E-01	8.5176E-01	0.00
SH C12+	1.4927E-01	2.4857E-01	1.9893E-01	1.9893E-01	0.00

Volume shift is reported in dimensionless units
 $SH(i) = T(i)/b(i)$
 where $b(i) = \omega_{gab}(i) * RT_c(i) / P_c(i)$: note ω_{gab} , P_c and T_c
 are potential regression variables i.e the divisor used
 in casting vshift to dimensionless form may also change
 with regression

Εικόνα 6.32: Τροποποίηση παραμέτρων με το tuning, για το ρευστό 2

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Τα αποτελέσματα θεωρούνται ικανοποιητικά. Το κριτήριο είναι η αναμενόμενη πίεση κορεσμού μετά το tuning αναμένεται να αποκλίνει το λιγότερο δυνατό από την πειραματική εκτίμηση (επιθυμητά όρια απόκλισης $\pm 10\%$ από την εκτιμώμενη πειραματική τιμή). Η χρήση του splitting και lumping θα μπορούσε να βελτιώσει τα αποτελέσματα, αλλά δεν είναι αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τα πλήρη δεδομένα των εκτιμήσεων του λογισμικού με το tuning, φαίνονται στην **εικόνα 33**.

Saturation pressure calculation Results AFTER regression				
Equilibrium Properties at 632.010 psia and 260.000 deg F Peng-Robinson Equations of State				
	mole percent			
component	Feed	Phase01	Phase02	
N2	1.47800	1.47800	21.48070	
CO2	1.36000	1.36000	5.03613	
H2S	0.00000	0.00000	0.00000	
CH4	5.96200	5.96200	51.79762	
C2H6	2.25600	2.25600	7.64542	
C3H8	4.46400	4.46400	7.38017	
IC4	1.05600	1.05600	1.02906	
NC4	2.86600	2.86600	2.31679	
IC5	1.20200	1.20200	0.56765	
NC5	1.60000	1.60000	0.65958	
FC6	2.70200	2.70200	0.61952	
FC7	5.38000	5.38000	0.66973	
FC8	6.55000	6.55000	0.46766	
FC9	4.91200	4.91200	0.18915	
FC10	4.58000	4.58000	0.09525	
FC11	3.83600	3.83600	0.04544	
C12+	49.79600	49.79600	0.00012	
component	ln (fug, atm)	K-values w.r.t. phase 1		
		Phase01/02	Phase02	
N2	2.26741E+00	6.88059E-02	1.45336E+01	
CO2	7.08235E-01	2.70049E-01	3.70304E+00	
H2S	0.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	
CH4	3.08403E+00	1.15102E-01	8.68796E+00	
C2H6	1.06734E+00	2.95079E-01	3.38893E+00	
C3H8	9.50103E-01	6.04864E-01	1.65326E+00	
IC4	-1.08605E+00	1.02618E+00	9.74491E-01	
NC4	-2.91860E-01	1.23706E+00	8.08370E-01	
IC5	-1.76579E+00	2.11749E+00	4.72258E-01	
NC5	-1.63079E+00	2.42578E+00	4.12238E-01	
FC6	-1.75470E+00	4.36142E+00	2.29283E-01	
FC7	-1.74602E+00	8.03304E+00	1.24486E-01	
FC8	-2.17047E+00	1.40058E+01	7.13992E-02	
FC9	-3.15125E+00	2.59695E+01	3.85068E-02	
FC10	-3.91255E+00	4.80837E+01	2.07971E-02	
FC11	-4.72539E+00	8.44126E+01	1.18466E-02	
C12+	-1.18152E+01	4.26488E+05	2.34473E-06	
Z-factor		Liquid	vapour	
Molar vol, m3/kmol	0.25551	0.25551	0.9509	
MW, g/mol	189.078	189.08	27.03	
Ideal H, BTU/lbmol	34393.107	34393.11	6775.23	
Enthalpy, BTU/lbmol	7822.150	7822.15	6440.00	
Ideal Cp, BTU/lbmol-R		91.149	12.305	
Cp, BTU/lbmol-R		107.985	13.230	
Ideal S, BTU/lbmol-R		96.336	50.824	
Entropy, BTU/lbmol-R		75.790	50.464	
Density, lb/ft3		46.1970	2.3259	
Viscosity, cp		0.5636	0.0162	
IFT, dyne/cm		0.0000	11.1070	
Phase volume %		100.0000	0.0000	
Phase mole %		100.0000	0.0000	
Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1				
Convergence status :				
Total iterations in phase equilibrium calculation			3	
Total iterations in phase stability test			20	
Total iterations in phase split calculation			4	
Residual sum of squares error			3.08149E-33	

Εικόνα 6.33: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, με tuning, για το ρευστό 2

Η εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (MMP) του ρευστού με καθαρό διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), γίνεται με τη χρήση του λογισμικού, με χρήση της επιλογής ‘Multiple Contacts’. Η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί σε αυτή τη

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

διπλωματική εργασία είναι η ‘Cell to Cell Simulation’, η οποία θα καθορίσει μόνο αν υπάρχει vaporizing ή condensing gas drive και όχι συνδυασμό αυτών των δύο μηχανισμών. Οι άλλες δύο διαθέσιμες επιλογές του προγράμματος, ‘Tie Line method’ και ‘Multiple Mixing Cell Simulation method’, καθορίζουν την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας λόγω του συνδυασμένου μηχανισμού vaporizing/condensing gas drive.

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν στην εκτίμηση της MMP είναι:

1. Στην καρτέλα ‘Conditions/Method’ της επιλογής ‘Multiple Contacs’, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.34**, τέθηκε η θερμοκρασία του ταμιευτήρα $T=260\text{ }^{\circ}\text{F}$. Επιπλέον, στο ‘Solvent increment ratio’ τέθηκε η τιμή 0,01. Αυτό σημαίνει ότι σε κάθε βήμα, το μοριακό κλάσμα του εισπνεζόμενου αερίου προς το ρευστό του ταμιευτήρα θα αυξάνεται κατά 0,01. Δηλαδή, θα υπάρχουν 100 μίγματα εισπνεζόμενου αερίου και πετρελαίου.
2. Επιπρόσθετα, στο ‘Equilibrium gas/original oil mixing ratio’ τέθηκε η τιμή 0,1. Αυτό σημαίνει ότι, σε περίπτωση που βρεθεί το μίγμα σε διφασική περιοχή, τότε το λογισμικό θα αφαιρέσει την υγρή φάση και θα αναμίζει την αέρια φάση με φρέσκο πετρέλαιο, σε αναλογία 0,1 αέριο προς πετρέλαιο. Σε επόμενη στιγμή, πάλι θα αφαιρείται το πετρέλαιο και θα αναμιγνύεται το εναπομείναν αέριο με φρέσκο πετρέλαιο, πάλι με αναλογία 0,1. Αυτή η διαδικασία προσομοιάζει την vaporizing gas drive και γίνονται μέχρι πενήντα εκτονώσεις.
3. Αντίστοιχη διαδικασία συμβαίνει για την προσομοίωση του condensing gas drive. Δηλαδή, ξεκινώντας από ένα σημείο που βρίσκεται σε διφασική περιοχή, σε ένα τριμερές διάγραμμα (ternary diagram), αφαιρείται η αέρια φάση ενώ το εναπομείναν πετρέλαιο έρχεται σε επαφή με φρέσκο αέριο, σε αναλογία 0,1 αέριο προς πετρέλαιο και γίνονται μέχρι πενήντα εκτονώσεις.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Conditions/Method	Compositions	Feed/K values/Output level/Stability test level
Comments		
Temperature (deg F)	<input type="text" value="260"/>	
Solvent increment ratio	<input type="text" value="0.01"/>	
Equilibrium gas/original oil mixing ratio	<input type="text" value="0.1"/>	
Pressure Data		
Pressure (psia)	<input type="text" value="100"/>	
Pressure step(psia)	<input type="text" value="200"/>	
No. of pressure steps	<input type="text" value="30"/>	
MMP / MME calculation method selection		
<input checked="" type="radio"/> Cell to Cell Simulation		
<input type="radio"/> Semi-analytical (Key Tie Lines) Method		
<input type="radio"/> Multiple Mixing-Cell Method		

Εικόνα 6.34: Επιλογή συνθηκών για εκτίμηση MMP, για το ρευστό 2

4. Στην καρτέλα ‘Compositions’, έγινε ομαδοποίηση των συστατικών σε τρεις ομάδες, ελαφριά (Light: N₂, CH₄), ενδιάμεσα (Intermediate: CO₂, H₂S, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆) και βαριά (Heavy: C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂₊), όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.35**. Επιπλέον, έχει επιλεγεί ότι το εισπνεζόμενο αέριο θα είναι 100% καθαρό διοξείδιο του άνθρακα (CO₂).

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Conditions/Method Compositions **Feed/K values/Output level/Stability test level**

Composition range for calculation

Make-up gas fraction

Make-up gas fraction step

No. of make-up gas fraction steps

Component	Primary gas	Make-up gas	Pseudo
Sum	1	0	
N2	0	0	1
CO2	1	0	2
H2S	0	0	2
CH4	0	0	1
C2H6	0	0	2
C3H8	0	0	2
IC4	0	0	2
NC4	0	0	2
IC5	0	0	2
NC5	0	0	2
FC6	0	0	2
FC7	0	0	3
FC8	0	0	3
FC9	0	0	3
FC10	0	0	3
FC11	0	0	3

Normalize Composition

Εικόνα 6.35: Ομαδοποίηση συστατικών, για το ρευστό 2

Επιτεύχθηκε αναμιξιμότητα των ρευστών στις πιέσεις που φαίνονται στο **πίνακα 6.8** και στην **εικόνα 6.36**.

Πίνακας 6.8: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 2

Τύπος αναμιξιμότητας	Πίεση αναμιξιμότητας (psia)
First contact miscibility	4150
Multiple contact miscibility (vaporizing gas drive)	3880

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Multiple contact calculations

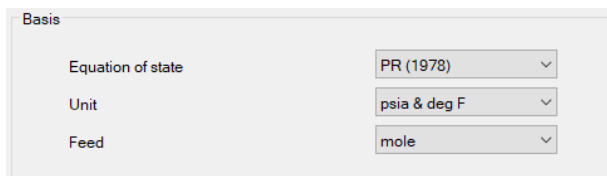
```
SUMMARY OF MULTIPLE CONTACT MISCIBILITY  
CALCULATIONS AT TEMPERATURE = 260.000 deg F  
  
FIRST CONTACT MISCIBILITY ACHIEVED  
AT PRESSURE 0.41500E+04 psia  
MAKE UP GAS MOLE FRACTION = 0.00000E+00  
  
MULTIPLE CONTACT MISCIBILITY ACHIEVED  
AT PRESSURE = 0.38800E+04 psia  
MAKE UP GAS MOLE FRACTION = 0.00000E+00  
BY FORWARD CONTACTS - VAPORIZING GAS DRIVE
```

```
WinProp 2012.10  
Total EOS calls without derivatives = 980009  
Total EOS calls with derivatives = 268340  
Total calculations performed = 13
```

Εικόνα 6.36: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 2

6.4.3 Ρευστό 3

Επιλέχθηκε, στην καρτέλα ‘Titles/EOS/Units’, η χρήση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson του 1978, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.37**.



Basis	
Equation of state	PR (1978)
Unit	psia & deg F
Feed	mole

Εικόνα 6.37: Επιλογή καταστατικής εξίσωσης για χρήση στις εκτιμήσεις στο λογισμικό, για το ρευστό 3

Στην ενότητα ‘Component Selection/Properties’ επιλέγονται τα συστατικά από το άζωτο μέχρι και το ενδεκάνιο από την καρτέλα ‘Ins Lib’ ως συστατικά τα οποία θεωρούνται γνωστά κι επομένως λαμβάνονται απευθείας από τη βάση δεδομένων ιδιοτήτων συστατικών του λογισμικού. Στη συνέχεια προστίθεται το βαρύ κλάσμα ως συστατικό οι ιδιότητες του οποίου καθορίζονται από το χρήστη καθώς ποικίλουν μεταξύ διαφορετικών ρευστών. Στην περίπτωση αυτή, επιλέχθηκε το όνομα ‘C₁₂₊’ και προστέθηκαν το μοριακό βάρος ($MW_{C_{12+}} = 368,3 \text{ g/mol}$) και η πυκνότητα ($\rho_{C_{12+}} = 0,871 \text{ g/ml}$). Επιπλέον επιλέχθηκαν οι συσχετίσεις του Twu, τόσο για την εκτίμηση των κρίσιμων όσο και των φυσικών ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος. Για την εκτίμηση του ακεντρικού παράγοντα του βαρέως κλάσματος επιλέχθηκε η συσχέτιση των Lee-Kessler.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Το αποτέλεσμα των συστατικών φαίνεται στην **εικόνα 6.38**.

Component

Int. Coef.

Viscosity

Aqueous Phase

Comments

No. of components: 17

☐ Use temperature-dependent volume shifts

No.	Component	HC	Pc (atm)	Tc (K)	Acentric fact.	Mol. weight	Vol. shift	Z (Rackett)	Vc (l/mol)	Vc(viscosity)	Omega A	Omega B	SG	Tb (deg F)	Parachor
1	H2S	4	88.2	373.2	0.1	34.08	-0.11547776	0.2851	0.0985	0.0985	0.4572355289...	0.0777960739...	0.801	-76.63	80.1
2	CO2	3	72.8	304.2	0.225	44.01	-0.09434672	0.2736	0.094	0.094	0.4572355289...	0.0777960739...	0.818	-109.21	78
3	N2	0	33.5	126.2	0.04	28.013	-0.120388336	0.2905	0.0895	0.0895	0.4572355289...	0.0777960739...	0.809	-320.35	41
4	CH4	1	45.4	190.6	0.008	16.043	-0.153860496	0.2876	0.099	0.099	0.4572355289...	0.0777960739...	0.3	-258.61	77
5	C2H6	1	48.2	305.4	0.098	30.07	-0.12401104	0.2789	0.148	0.148	0.4572355289...	0.0777960739...	0.356	-127.57	108
6	C3H8	1	41.9	369.8	0.152	44.097	-0.094161584	0.2763	0.203	0.203	0.4572355289...	0.0777960739...	0.507	-43.69	150.3
7	IC4	1	36	408.1	0.176	58.124	-0.064312128	0.275	0.263	0.263	0.4572355289...	0.0777960739...	0.563	10.67	181.5
8	NC4	1	37.5	425.2	0.193	58.124	-0.064312128	0.2728	0.255	0.255	0.4572355289...	0.0777960739...	0.564	31.19	189.9
9	IC5	1	33.4	460.4	0.227	72.151	-0.034462872	0.2716	0.306	0.306	0.4572355289...	0.0777960739...	0.625	82.13	225
10	NC5	1	33.3	469.6	0.251	72.151	-0.034462872	0.2685	0.304	0.304	0.4572355289...	0.0777960739...	0.631	96.89	231.5
11	FC8	1	32.48	507.5	0.27504	96	-0.004992	0.2712612671...	0.344	0.344	0.4572355289...	0.0777960739...	0.69	148.93	250.1088
12	FC7	1	30.9700004935	543.2	0.308301	96	0.0174472131...	0.2664161136	0.381	0.381	0.4572355289...	0.0777960739...	0.727	199.13	278.4048
13	FC8	1	29.12	570.5	0.351327	107	0.0366873244...	0.2641170102	0.421	0.421	0.4572355289...	0.0777960739...	0.749	242.33	309.0222
14	FC9	1	26.94	598.5	0.390781	121	0.0580406429...	0.2622230655	0.471	0.471	0.4572355289...	0.0777960739...	0.768	289.13	347.2198
15	FC10	1	25.0100004935	622.1	0.443774	134	0.0754024616...	0.2596710585	0.521	0.521	0.4572355289...	0.0777960739...	0.782	330.53	381.9168
16	FC11	1	23.1700004935	643.6	0.477482	147	0.0908783767...	0.2565157139	0.574	0.574	0.4572355289...	0.0777960739...	0.793	370.13	415.8702
17	C12+	1	9.82132092138	861.567986849	1.03515316283	368.3	0.2310371402...	0.2232758331...	1.44463716938	1.44463716938	0.4572355289...	0.0777960739...	0.871	812.56690308	879.790242

First Set

Reset to Test Set

Delete Set

Calculate Volume Shift

Zero Volume Shift

Calculate Aqueous Solubility

Default Aqueous Solubility

No Aqueous Solubility

Apply Changes

Discard Changes

Εικόνα 6.38: Επιλογή συστατικών, για το ρευστό 3

Επίσης έγινε χρήση του συντελεστή διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου (Calculate Volume Shift), όπως φαίνεται στο κάτω μέρος στην **εικόνα 6.38** και στην αντίστοιχη στήλη 'Vol. Shift' ενεργοποιώντας τις τιμές του συντελεστή που αποδίδει το λογισμικό σε κάθε συστατικό.

Στην συνέχεια, στην ενότητα 'Composition', προστέθηκε η ποσοστιαία % mol συμμετοχή των συστατικών στο μίγμα, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.39**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Component	Primary	Secondary
H2S	2.7	0.0
CO2	0.33	0.0
N2	0	0.0
CH4	7.92	0.0
C2H6	2.64	0.0
C3H8	3.23	0.0
IC4	0.61	0.0
NC4	2.47	0.0
IC5	0.76	0.0
NC5	2.28	0.0
FC6	3.99	0.0
FC7	6.26	0.0
FC8	8.19	0.0
FC9	7.36	0.0
FC10	7.6	0.0
FC11	5.61	0.0
C12+	38.05	0.0
Sum	100	0

Normalize Composition

Εικόνα 6.39: Προσθήκη ποσοστιαίας συμμετοχής των συστατικών στο μίγμα, για το ρευστό 3

Για την εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού στο σημείο κορεσμού από το λογισμικό, επιλέγεται το ‘Saturation Pressure’, εφόσον δηλωθεί η μετρούμενη πειραματικά θερμοκρασία ταμιευτήρα, $T=227^{\circ}\text{F}$. Επιπλέον προστέθηκε η εκτιμώμενη πίεσης κορεσμού, $P_b=930$ psia ως αρχική εκτίμηση της ζητούμενη πίεσης κορεσμού, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.40**. Η εισαγωγή της πίεσης κορεσμού βοηθάει το λογισμικό ώστε να έχει σημείο αναφοράς για την ορθότερη εκτίμηση του σημείου κορεσμού και την πυκνότητα του ρευστού σε αυτή την πίεση.

Calculations

Feed/K values/Output level/Stability test level

Comments

Temperature (deg F)

227

Saturation Pressure Estimate (psia)

930

☒ Improve saturation pressure estimate

Calculation option

☒ Bubble or Upper dew point

☐ Lower dew point

Property	Measurements	Weight
Saturation pressure (psia)		1.0
Liquid mass density (kg/m3)		1.0
Vapor mass density (kg/m3)		1.0
Liquid compressibility factor Z		1.0
Vapor compressibility factor Z		1.0
Liquid viscosity (cp)		1.0
Vapor viscosity (cp)		1.0

Εικόνα 6.40: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, για το ρευστό 3

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Με την επιλογή της εκτόνωσης δύο φάσεων, ‘Two-phase Flash’, εκτιμάται η πυκνότητα στις επιλεγμένες συνθήκες από τον χρήστη, δηλαδή στην συγκεκριμένη περίπτωση σε πίεση $P=14.7$ atm και θερμοκρασία $T=60$ °F, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.41**, προκειμένου να προσομοιωθεί η άμεση εκτόνωση του ρευστού του ταμιευτήρα σε συνθήκες επιφάνειας και να εκτιμηθεί η ακρίβεια προσδιορισμού της πυκνότητας του πετρελαίου σε sc.

The screenshot shows the 'Calculations' window with the 'Experimental' tab selected. The 'Comments' field is empty. The 'Pressure Data' section has 'Pressure (psia)' set to 14.7, 'Pressure step (psia)' set to 0, and 'No. of pressure steps' set to 1. The 'Temperature Data' section has 'Temperature (deg F)' set to 60, 'Temperature step (deg F)' set to 0, and 'No. of temperature steps' set to 1. The 'Feed specification' section has 'Feed' set to 'Mixed', 'Primary mole fraction' set to 1, 'Mole fraction step' set to 0, and 'No. of mole fraction steps' set to 1. The 'K-Values' section has 'K-values' set to 'Internal' and 'Phase Number' set to 1. The 'Output level/Stability test level' section has 'Output level' set to 1 and 'Stability test level' set to 1. At the bottom, the 'Flash Type' is set to 'QNSSI-Newton'.

Εικόνα 6.41: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, για το ρευστό 3

Με τη χρήση της καρτέλας ‘Differential Liberation’ (διαφορική εκτόνωση), έγινε προσπάθεια εκτίμησης του συντελεστή μεταβολής όγκου του πετρελαίου, B_o , και του λόγου διαλυμένου αερίου προς πετρέλαιο, R_s . Στην καρτέλα προστέθηκαν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα και 11 σταδιακά βήματα πίεσης, με αρχική πίεση την πειραματική μετρούμενη πίεση κορεσμού στα 930 psia και τελευταία την ατμοσφαιρική πίεση στα 14,7 psia, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.42**. Τα βήματα των πιέσεων επιλέχθηκαν τυχαία επειδή δεν υπήρχαν δεδομένα από πειραματική διαφορική εκτόνωση, αλλά το πλήθος τους με τη σταδιακή μείωση της πίεσης θεωρείται επαρκές για ρευστά μέχρι μέσης πτητικότητας.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Pressure Levels: Consistency Checks Feed/K values/Output level/Stability test level/Standard conditions

Comments:

Temperature (deg F): ☐ Scale ROV and GOR to oil shrinkage and cum. gas released relative to bubble point

☒ Improve saturation pressure estimate

No. of pres. levels (the row No. 0 is reserved for sat. pres): 11

No.	Pressure (psia)	Oil FVF (rb/stb)	GOR (scf/stb)	Oil SG	Gas Z Factor	Gas FVF (rcf/scf)	Gas SG (Air = 1)	Oil Viscosity (cp)	Gas Viscosity (cp)
0	930	1	1	1	1	1	1	1	1
1	900								
2	800								
3	700								
4	600								
5	500								
6	400								
7	300								
8	200								
9	100								
10	50								
11	14.7								

Εικόνα 6.42: Εκτίμηση των B_o και R_s , για το ρευστό 3

Τα παραπάνω βήματα έδωσαν τα αποτελέσματα του πίνακα 6.9.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Πίνακας 6.9: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 3

	Πειραματικά εκτιμώμενες τιμές	Εκτιμώμενες τιμές με χρήση της Peng- Robinson	Απόκλιση τιμών Winprop από τις πειραματικές τιμές
P_b (πίεση κορεσμού, psia)	930	688	-26,0%
p_b (πυκνότητα στο σημείο κορεσμού, g/ml)	0,762	0,781	+2,5%
p_{sto} (πυκνότητα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, g/ml)	0,850	0,796	-6,4%
B_o (rb/stb)	1,156	1,151	-0,4%
R_s (scf/stb)	129	144	+11,6%

Τα πλήρη δεδομένα των εκτιμήσεων του λογισμικού φαίνονται στις **εικόνες 6.43, 6.44 και 6.45**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```

Saturation pressure calculation
Equilibrium Properties at 687.995 psia and 227.000 deg F
Peng-Robinson Equations of State

      mole percent
component      Feed      Phase01      Phase02
N2              2.70000      2.70000      30.13229
CO2             0.33000      0.33000      0.96009
H2S             0.00000      0.00000      0.00000
CH4            7.92000      7.92000      53.55510
C2H6           2.64000      2.64000      6.83371
C3H8           3.23000      3.23000      3.95181
IC4            0.61000      0.61000      0.42534
NC4            2.47000      2.47000      1.43263
IC5            0.76000      0.76000      0.24876
NC5            2.28000      2.28000      0.64758
FC6            3.99000      3.99000      0.61930
FC7            6.26000      6.26000      0.51473
FC8            8.19000      8.19000      0.37424
FC9            7.36000      7.36000      0.17423
FC10           7.60000      7.60000      0.09290
FC11           5.61000      5.61000      0.03728
C12+          38.05000      38.05000      0.00001

component      ln (fug, atm)      K-values w.r.t. phase 1
                                      Phase01/02      Phase02
N2              2.68133E+00      8.96049E-02      1.11601E+01
CO2            -8.82993E-01      3.43719E-01      2.90935E+00
H2S            0.00000E+00      1.00000E+00      1.00000E+00
CH4            3.18937E+00      1.47885E-01      6.76201E+00
C2H6           1.01995E+00      3.86320E-01      2.58853E+00
C3H8           3.86503E-01      8.17346E-01      1.22347E+00
IC4            -1.91168E+00      1.43414E+00      6.97280E-01
NC4            -7.16033E-01      1.72410E+00      5.80013E-01
IC5            -2.53795E+00      3.05515E+00      3.27316E-01
NC5            -1.59755E+00      3.52081E+00      2.84026E-01
FC6            -1.70669E+00      6.44273E+00      1.55214E-01
FC7            -1.96506E+00      1.21616E+01      8.22259E-02
FC8            -2.35326E+00      2.18846E+01      4.56942E-02
FC9            -3.19782E+00      4.22432E+01      2.36724E-02
FC10           -3.90685E+00      8.18127E+01      1.22230E-02
FC11           -4.89687E+00      1.50485E+02      6.64519E-03
C12+           -1.42831E+01      2.89461E+06      3.45469E-07

Z-factor              liquid      vapour
Molar vol, m3/kmol    0.26291      0.3932      0.9585
MW, g/mol            194.053      194.05      24.80
Ideal H, BTU/lbmol    32760.167      32760.17      6021.24
Enthalpy, BTU/lbmol   7910.042      7910.04      5723.21
Ideal Cp, BTU/lbmol-R 90.604      10.834
Cp, BTU/lbmol-R      108.030      11.702
Ideal S, BTU/lbmol-R  98.968      48.584
Entropy, BTU/lbmol-R  78.679      48.241
Density, lb/ft3       46.0770      2.4152
Viscosity, cp         0.4853      0.0164
IFT, dyne/cm         0.0000      9.4653
Phase volume %        100.0000      0.0000
Phase mole %          100.0000      0.0000

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Convergence status :
Total iterations in phase equilibrium calculation      7
Total iterations in phase stability test              36
Residual sum of squares error                        4.35563E-29

```

Εικόνα 6.43: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, για το ρευστό 3

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```

Multiphase flash calculation
2-Phase EOS Flash: QNRS Method

Equilibrium Properties at      14.700   psia and   60.000 deg F
Peng-Robinson Equations of State

      mole percent
-----
component      Feed      Phase01      Phase02

N2              2.70000    0.03475    15.69268
CO2             0.33000    0.04197     1.73409
H2S             0.00000    0.00000     0.00000
CH4             7.92000    0.22304    45.44145
C2H6           2.64000    0.37393    13.68672
C3H8           3.23000    1.31281    12.57597
IC4            0.61000    0.42576     1.50812
NC4            2.47000    1.95578     4.97673
IC5            0.76000    0.77199     0.70154
NC5            2.28000    2.40846     1.65376
FC6            3.99000    4.58307     1.09888
FC7            6.26000    7.42631     0.57443
FC8            8.19000    9.81699     0.25866
FC9            7.36000    8.85531     0.07058
FC10           7.60000    9.15467     0.02123
FC11           5.61000    6.75975     0.00515
C12+          38.05000   45.85538     0.00000

component      ln (fug, atm)      K-values w.r.t. phase 1
                                     Phase01/02      Phase02

N2             -1.84931E+00      2.21428E-03      4.51615E+02
CO2            -4.05883E+00      2.42036E-02      4.13161E+01
H2S            0.00000E+00      1.00000E+00      1.00000E+00
CH4            -7.89950E-01      4.90837E-03      2.03734E+02
C2H6           -1.99726E+00      2.73209E-02      3.66021E+01
C3H8           -2.08803E+00      1.04391E-01      9.57940E+00
IC4            -4.21396E+00      2.82315E-01      3.54214E+00
NC4            -3.02115E+00      3.92985E-01      2.54463E+00
IC5            -4.98549E+00      1.10042E+00      9.08745E-01
NC5            -4.12913E+00      1.45636E+00      6.86643E-01
FC6            -4.54222E+00      4.17068E+00      2.39769E-01
FC7            -5.19584E+00      1.29281E+01      7.73511E-02
FC8            -5.99859E+00      3.79536E+01      2.63479E-02
FC9            -7.30296E+00      1.25459E+02      7.97073E-03
FC10           -8.51015E+00      4.31231E+02      2.31894E-03
FC11           -9.93231E+00      1.31286E+03      7.61698E-04
C12+          -2.67906E+01      1.68362E+11      5.93957E-12

Z-factor
Molar vol, m3/kmol      4.24411    0.28609    23.53883
MW, g/mol              194.053    227.81     29.47
Ideal H, BTU/lbmol      19227.807    22175.67    4857.42
Enthalpy, BTU/lbmol     -8391.986   -11106.02    4838.49
Ideal Cp, BTU/lbmol-R      83.350     11.820
Cp, BTU/lbmol-R         104.470     11.876
Ideal S, BTU/lbmol-R      81.955     49.983
Entropy, BTU/lbmol-R     45.651     49.959
Density, lb/ft3          49.7119    0.0782
Viscosity, cp            0.9123     0.0108
IFT, dyne/cm            0.0000     16.0828
Phase volume %           5.5934     94.4066
Phase mole %             82.9783     17.0217

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Convergence status :
Total iterations in phase equilibrium calculation      4
Total iterations in phase split calculation           9
Residual sum of squares error                        1.03930E-24

```

Εικόνα 6.44: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, για το ρευστό 3

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Differential liberation calculation

Summary of Differential Vaporization at 227.0 deg F
Initial feed is 1.000E+02 lbmol of fluid

component	feed, %
N2	2.700
CO2	0.330
H2S	0.000
CH4	7.920
C2H6	2.640
C3H8	3.230
IC4	0.610
NC4	2.470
IC5	0.760
NC5	2.280
FC6	3.990
FC7	6.260
FC8	8.190
FC9	7.360
FC10	7.600
FC11	5.610
C12+	38.050

pressure, psia	gas, mole	oil, litre	oil S.G.	oil FVF(1)	solution deviation GOR (2)	factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot. vol(4)	IFT dyne/cm	oil vis, cp	gas vis, cp
687.99	0.0000	11925.6183	0.73808	1.15116	144.16	0.9585	0.02705	0.8559	1.151	9.4653	0.4853	0.0164
900.00	0.0000	11891.0980	0.74022	1.14782	144.16	0.9497	0.02049	0.8559	1.148	8.7570	0.4978	0.0167
800.00	0.0000	11907.1623	0.73923	1.14937	144.16	0.9536	0.02315	0.8559	1.149	9.0878	0.4919	0.0166
700.00	0.0000	11923.6160	0.73821	1.15096	144.16	0.9580	0.02658	0.8559	1.151	9.4245	0.4860	0.0164
600.00	824.3056	11873.7343	0.73957	1.14615	133.57	0.9592	0.03104	0.8634	1.205	9.8161	0.4906	0.0161
500.00	957.6034	11812.1064	0.74137	1.14020	121.28	0.9603	0.03730	0.8766	1.292	10.2333	0.4968	0.0157
400.00	989.8532	11746.5137	0.74332	1.13387	108.57	0.9618	0.04669	0.8985	1.430	10.6730	0.5034	0.0152
300.00	1046.1402	11674.2754	0.74548	1.12689	95.14	0.9637	0.06238	0.9380	1.672	11.1409	0.5104	0.0146
200.00	1162.3412	11588.5463	0.74803	1.11862	80.21	0.9660	0.09379	1.0206	2.187	11.6490	0.5182	0.0138
100.00	1530.2879	11459.3717	0.75161	1.10615	60.57	0.9690	0.18816	1.2543	3.908	12.2372	0.5290	0.0124
50.00	1258.2541	11334.0098	0.75464	1.09405	44.41	0.9706	0.37697	1.6414	7.791	12.6059	0.5385	0.0111
14.70	3458.7430	10890.9255	0.76203	1.05128	0.00	0.9790	1.29320	2.5342	34.255	13.0451	0.5663	0.0094

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.8687
S.G. of residual oil at 60.0 deg F = 0.8011
API gravity of residual oil at 60.0 deg F = 45.1

- (1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
(2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
(3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
(4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

WinProp 2012.10
Total EOS calls without derivatives = 270
Total EOS calls with derivatives = 274
Total calculations performed = 5

Date and Time at End of Run : 2019 Jun 26, 18:21:23
CPU seconds used : 0.03

Εικόνα 6.45: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, για το ρευστό 3

Όπως φαίνεται στον **πίνακα 6.9**, χρειάζεται να γίνει ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson, ώστε οι εκτιμήσεις του λογισμικού να πλησιάσουν τις εκτιμήσεις των πειραματικών διαδικασιών.

Η μεγαλύτερη αμφιβολία έγκειται στην αβεβαιότητα των στοιχείων του βαρέως κλάσματος. Για τον λόγο αυτό, για τη ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης επιλέγονται να ρυθμιστούν οι ακόλουθες παράμετροι του βαρέως κλάσματος στην καρτέλα ‘Regression Parameters’: πίεση κορεσμού (P_c), θερμοκρασία κορεσμού (T_c), ακεντρικός παράγοντας (ω) και volume shift (SH) του κλάσματος αυτού, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.46**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Component Properties										Interaction Coefficients	Viscosity Parameters	Regression Controls	Variable Bounds	
Comments														
Component	Pc (atm)	Vc (l/mol)	Tc (K)	Ace. factor	Mol. W	Vol. shift	Omega A	Omega B	Henry const.	V inf. (l/mol)				
N2														
CO2														
H2S														
CH4														
C2H6														
C3H8														
IC4														
NC4														
IC5														
NC5														
FC6														
FC7														
FC8														
FC9														
FC10														
FC11														
C12+	X		X	X		X								

Εικόνα 6.46: Επιλογή των παραμέτρων που θα τροποποιηθούν για την ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης, για το ρευστό 3

Τη ίδια ακολουθία διεργασιών, στο λογισμικό Winprop, για τον χαρακτηρισμό του ρευστού, θα επαναληφθεί για την τροποποίηση των παραμέτρων ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη ταύτιση.

Για την εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού στο σημείο κορεσμού από το λογισμικό, επιλέγεται το ‘Saturation Pressure’, όπου προστέθηκαν η μετρούμενη πειραματικά θερμοκρασία ταμειυτήρα, $T=227$ °F και η εκτιμώμενη πίεσης κορεσμού, $P_b=930$ psia. Επιπλέον, προστέθηκαν η πειραματική εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και η πειραματική εκτίμηση της πυκνότητας στο σημείο κορεσμού, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.47**.

Calculations
Feed/K values/Output level/Stability test level

Comments

Temperature (deg F)
227

Saturation Pressure Estimate (psia)
930

☒ Improve saturation pressure estimate

Calculation option

☒ Bubble or Upper dew point

☐ Lower dew point

Property	Measurements	Weight
Saturation pressure (psia)	930	4
Liquid mass density (kg/m3)	762	3
Vapor mass density (kg/m3)		1
Liquid compressibility factor Z		1
Vapor compressibility factor Z		1
Liquid viscosity (cp)		1
Vapor viscosity (cp)		1

Εικόνα 6.47: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, tuning, για το ρευστό 3

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Με την επιλογή της εκτόνωσης δύο φάσεων, ‘Two-phase Flash’, εκτιμάται η πυκνότητα στις επιλεγμένες συνθήκες από τον χρήστη, δηλαδή στην συγκεκριμένη περίπτωση σε πίεση $P=14.7$ atm και θερμοκρασία $T=60$ °F. Επιπλέον, προστέθηκε η πειραματική εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, στην καρτέλα ‘Experimental’, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.48**.

Calculations	Experimental	Experimental K-values	Plot Control
Properties	Measurements	Weight	
Liquid mass density (kg/m ³)	849.8	3	
Vapor mass density (kg/m ³)		1	
Liquid mole fraction		1	
Vapor mole fraction		1	
Liquid volume fraction		1	
Vapor volume fraction		1	
Liquid compressibility factor Z		1	
Vapor compressibility factor Z		1	
Liquid viscosity (cp)		1	
Vapor viscosity (cp)		1	

Εικόνα 6.48: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, με tuning, για το ρευστό 3

Με τη χρήση της καρτέλας ‘Differential Liberation’ (διαφορική εκτόνωση), έγινε προσπάθεια εκτίμησης του συντελεστή μεταβολής όγκου του πετρελαίου, B_o , και του λόγου διαλυμένου αερίου προς πετρέλαιο, R_s . Στην καρτέλα προστέθηκαν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα και 11 σταδιακά βήματα πίεσης, με αρχική πίεση την πειραματική μετρούμενη πίεση κορεσμού στα 930 psia και τελευταία την ατμοσφαιρική πίεση στα 14,7 psia. Παράλληλα, προστέθηκαν οι πειραματικά μετρούμενες πληροφορίες των B_o και R_s , όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.49**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Pressure Levels **Consistency Checks** Feed/K values/Output level/Stability test level/Standard conditions

Comments

Temperature (deg F) ☐ Scale ROV and GOR to oil shrinkage and cum. gas released relative to bubble point

☒ Improve saturation pressure estimate

[Copy Consistency Checks Table Contents](#)

No. of pres. levels (the row No. 0 is reserved for sat. pres): 11 [Tools](#)

No.	Pressure (psia)	Oil FVF (rb/stb)	GOR (scf/stb)	Oil SG	Gas Z Factor	Gas FVF (rcf/scf)	Gas SG (Air = 1)	Oil Viscosity (cp)	Gas Viscosity (cp)
0	Weight	1	1	1	1	1	1	1	1
0	930	1.156	129						
1	900								
2	800								
3	700								
4	600								
5	500								
6	400								
7	300								
8	200								
9	100								
10	50								
11	14.7								

Εικόνα 6.49: Εκτίμηση των B_o και R_s , με tuning, για το ρευστό 3

Τα παραπάνω βήματα έδωσαν τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του **πίνακα 6.10**, με και χωρίς της χρήση tuning.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Πίνακας 6.10: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, με και χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 3

	Πειραματικές τιμές	Εκτιμώμενες τιμές με χρήση της Peng-Robinson	Εκτιμώμενες τιμές με tuning	Απόκλιση τιμών χωρίς tuning από τις πειραματικές τιμές	Απόκλιση τιμών με tuning από τις πειραματικές τιμές
P_b (πίεση κορεσμού, psia)	930	688	928	-26,0%	-0,2%
ρ_b (πυκνότητα στο σημείο κορεσμού, g/ml)	0,762	0,781	0,778	+2,5%	+2,1%
ρ_{sto} (πυκνότητα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, g/ml)	0,850	0,796	0,820	-6,4%	-3,5%
B_o (rb/stb)	1,156	1,151	1,135	-0,4%	-1,8%
R_s (scf/stb)	129	144	150	+11,6%	+16,3%

Οι παράμετροι P_c , T_c , ω και SH τροποποιήθηκαν από τις αρχικές τιμές του προγράμματος, με το tuning, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.50**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Summary of Regression Variables

Variable	Lower Bound	Upper Bound	Initial Value	Final Value	% Change
PC C12+	7.8570E+00	1.6144E+01	9.8213E+00	1.1316E+01	15.22
TC C12+	6.8925E+02	1.0339E+03	8.6157E+02	9.3025E+02	7.97
AF C12+	7.6959E-01	1.2421E+00	1.0352E+00	1.2421E+00	19.99
SH C12+	1.9318E-01	2.9989E-01	2.4655E-01	1.9318E-01	-21.64

Volume shift is reported in dimensionless units

$SH(i) = T(i)/b(i)$

where $b(i) = \text{omegab}(i) * RTc(i) / Pc(i)$: note omegab, Pc and Tc are potential regression variables i.e the divisor used in casting vshift to dimensionless form may also change with regression

Εικόνα 6.50: Τροποποίηση παραμέτρων με το tuning, για το ρευστό 3

Τα αποτελέσματα θεωρούνται ικανοποιητικά. Το κριτήριο είναι η αναμενόμενη πίεση κορεσμού μετά το tuning αναμένεται να αποκλίνει το λιγότερο δυνατό από την πειραματική εκτίμηση (επιθυμητά όρια απόκλισης $\pm 10\%$ από την εκτιμώμενη πειραματική τιμή). Η χρήση του splitting και lumping θα μπορούσε να βελτιώσει τα αποτελέσματα, αλλά δεν είναι αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τα πλήρη δεδομένα των εκτιμήσεων του λογισμικού με το tuning, φαίνονται στις εικόνες **6.51**, **6.52** και **6.53**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```

Saturation pressure calculation
Results AFTER regression

Equilibrium Properties at 928.143 psia and 227.000 deg F
Peng-Robinson Equations of State

      mole percent
component  -----
      Feed      Phase01      Phase02
N2          2.70000      2.70000      31.10689
CO2         0.33000      0.33000      0.84723
H2S         0.00000      0.00000      0.00000
CH4         7.92000      7.92000      53.31383
C2H6        2.64000      2.64000      6.55608
C3H8        3.23000      3.23000      3.78801
IC4         0.61000      0.61000      0.41690
NC4         2.47000      2.47000      1.37380
IC5         0.76000      0.76000      0.24305
NC5         2.28000      2.28000      0.62930
FC6         3.99000      3.99000      0.59007
FC7         6.26000      6.26000      0.48602
FC8         8.19000      8.19000      0.35402
FC9         7.36000      7.36000      0.16709
FC10        7.60000      7.60000      0.09037
FC11        5.61000      5.61000      0.03734
C12+       38.05000     38.05000      0.00000

component      ln (fug, atm)      K-values w.r.t. phase 1
                                     Phase01/02      Phase02
N2              3.02375E+00      8.67975E-02      1.15211E+01
CO2             -7.35754E-01      3.89506E-01      2.56736E+00
H2S             0.00000E+00      1.00000E+00      1.00000E+00
CH4             3.47417E+00      1.48554E-01      6.73154E+00
C2H6            1.23406E+00      4.02679E-01      2.48337E+00
C3H8            5.74636E-01      8.52690E-01      1.17276E+00
IC4             -1.72111E+00      1.46317E+00      6.83450E-01
NC4             -5.53446E-01      1.79793E+00      5.56195E-01
IC5             -2.37729E+00      3.12692E+00      3.19804E-01
NC5             -1.44729E+00      3.62309E+00      2.76007E-01
FC6             -1.59545E+00      6.76194E+00      1.47886E-01
FC7             -1.88481E+00      1.28802E+01      7.76385E-02
FC8             -2.29167E+00      2.31346E+01      4.32254E-02
FC9             -3.14596E+00      4.40487E+01      2.27022E-02
FC10            -3.86411E+00      8.40998E+01      1.18906E-02
FC11            -4.84701E+00      1.50226E+02      6.65663E-03
C12+            -1.92829E+01      1.97878E+08      5.05362E-09

Z-factor      liquid      vapour
Molar vol, m3/kmol      0.25146      0.5073      0.9512
MW, g/mol      194.053      194.05      24.68
Ideal H, BTU/lbmol      32760.167      32760.17      5987.66
Enthalpy, BTU/lbmol      2771.777      2771.78      5604.21
Ideal Cp, BTU/lbmol-R      90.604      10.724
Cp, BTU/lbmol-R      110.683      11.867
Ideal S, BTU/lbmol-R      98.968      48.500
Entropy, BTU/lbmol-R      75.417      48.056
Density, lb/ft3      48.1768      3.2683
Viscosity, cp      0.7421      0.0168
IFT, dyne/cm      0.0000      10.4354
Phase volume %      100.0000      0.0000
Phase mole %      100.0000      0.0000

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Convergence status :
Total iterations in phase equilibrium calculation      3
Total iterations in phase stability test      24
Total iterations in phase split calculation      4
Residual sum of squares error      7.33427E-29
1

```

Εικόνα 6.51: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, με tuning, για το ρευστό 3

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```

Multiphase flash calculation
2-Phase EOS Flash: QNRS Method
Results AFTER regression

Equilibrium Properties at      14.700    psia and    60.000 deg F
Peng-Robinson Equations of State

      mole percent
component      Feed      Phase01      Phase02

N2              2.70000      0.02415      15.43528
CO2             0.33000      0.03978      1.71126
H2S             0.00000      0.00000      0.00000
CH4            7.92000      0.16722      44.81816
C2H6           2.64000      0.31696      13.69617
C3H8           3.23000      1.18979      12.94008
IC4            0.61000      0.39870      1.61567
NC4            2.47000      1.88524      5.25307
IC5            0.76000      0.76075      0.75645
NC5            2.28000      2.38916      1.76047
FC6            3.99000      4.59337      1.11833
FC7            6.26000      7.45764      0.56003
FC8            8.19000      9.85938      0.24485
FC9            7.36000      8.89258      0.06590
FC10           7.60000      9.19276      0.01948
FC11           5.61000      6.78773      0.00479
C12+          38.05000      46.04479      0.00000

component      ln (fug, atm)      K-values w.r.t. phase 1
                                      Phase01/02      Phase02

N2              -1.86573E+00      1.56484E-03      6.39042E+02
CO2             -4.07205E+00      2.32454E-02      4.30193E+01
H2S             0.00000E+00      1.00000E+00      1.00000E+00
CH4            -8.03700E-01      3.73114E-03      2.68015E+02
C2H6           -1.99660E+00      2.31420E-02      4.32115E+01
C3H8           -2.05960E+00      9.19458E-02      1.08760E+01
IC4            -4.14525E+00      2.46768E-01      4.05239E+00
NC4            -2.96731E+00      3.58845E-01      2.78642E+00
IC5            -4.91040E+00      1.00568E+00      9.94351E-01
NC5            -4.06688E+00      1.35711E+00      7.36858E-01
FC6            -4.52501E+00      4.10734E+00      2.43467E-01
FC7            -5.22164E+00      1.33164E+01      7.50951E-02
FC8            -6.05393E+00      4.02675E+01      2.48339E-02
FC9            -7.37210E+00      1.34932E+02      7.41115E-03
FC10           -8.59655E+00      4.71810E+02      2.11950E-03
FC11           -1.00061E+01      1.41827E+03      7.05085E-04
C12+           -3.53750E+01      8.86518E+14      1.12801E-15

Z-factor              liquid      vapour
Molar vol, m3/kmol    4.31663      0.27863      23.53486
MW, g/mol             194.053      228.57      29.77
Ideal H, BTU/lbmol    19227.807      22240.89      4887.48
Enthalpy, BTU/lbmol   -14147.687      -18143.15      4868.09
Ideal Cp, BTU/lbmol-R 83.621      11.938
Cp, BTU/lbmol-R       108.748      11.995
Ideal S, BTU/lbmol-R  82.034      50.237
Entropy, BTU/lbmol-R  40.096      50.212
Density, lb/ft3        51.2120      0.0790
Viscosity, cp          1.2829      0.0108
IFT, dyne/cm          0.0000      18.0975
Phase volume %         5.3340      94.6660
Phase mole %           82.6369      17.3631

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Convergence status :
Total iterations in phase equilibrium calculation      4
Total iterations in phase split calculation            9
Residual sum of squares error                        2.98705E-26

```

Εικόνα 6.52: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, με tuning, για το ρευστό 3

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Differential liberation calculation
Results AFTER regression

Summary of Differential Vaporization at 227.0 deg F
Initial feed is 1.000E+02 lbmol of fluid

component	feed, %											
N2	2.700											
CO2	0.330											
H2S	0.000											
CH4	7.920											
C2H6	2.640											
C3H8	3.230											
IC4	0.610											
NC4	2.470											
IC5	0.760											
NC5	2.280											
FC6	3.990											
FC7	6.260											
FC8	8.190											
FC9	7.360											
FC10	7.600											
FC11	5.610											
C12+	38.050											

pressure, psia	gas, mole	oil, litre	oil S.G.	oil FVF (1)	solution GOR (2)	deviation factor Z	gas FVF (3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot. vol (4)	IFT dyne/cm	oil vis, cp	gas vis, cp
928.14	0.0000	11405.8326	0.77172	1.13520	150.56	0.9512	0.01990	0.8520	1.135	10.4354	0.7421	0.0168
900.00	182.2239	11395.9259	0.77199	1.13421	148.15	0.9512	0.02052	0.8528	1.143	10.5468	0.7437	0.0168
800.00	659.0034	11359.6232	0.77302	1.13060	139.43	0.9516	0.02310	0.8569	1.176	10.9541	0.7496	0.0164
700.00	672.3012	11321.9643	0.77411	1.12685	130.53	0.9523	0.02642	0.8631	1.221	11.3774	0.7557	0.0161
600.00	689.9883	11282.5289	0.77527	1.12293	121.39	0.9533	0.03085	0.8727	1.283	11.8185	0.7620	0.0157
500.00	714.5389	11240.6507	0.77652	1.11876	111.93	0.9546	0.03707	0.8878	1.374	12.2796	0.7686	0.0153
400.00	750.8650	11195.1684	0.77790	1.11423	101.99	0.9563	0.04643	0.9130	1.516	12.7643	0.7757	0.0148
300.00	810.4972	11143.7325	0.77947	1.10911	91.26	0.9585	0.06204	0.9583	1.764	13.2790	0.7835	0.0142
200.00	929.3263	11080.1974	0.78139	1.10279	78.96	0.9611	0.09331	1.0522	2.293	13.8370	0.7927	0.0134
100.00	1307.2256	10976.3278	0.78426	1.09245	61.65	0.9646	0.18731	1.3113	4.059	14.4831	0.8066	0.0121
50.00	1189.8168	10863.5461	0.78694	1.08123	45.90	0.9672	0.37565	1.7185	8.084	14.8918	0.8207	0.0109
14.70	3467.2315	10441.0665	0.79396	1.03918	0.00	0.9782	1.29214	2.5808	35.690	15.3604	0.8669	0.0094

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.8809
S.G. of residual oil at 60.0 deg F = 0.8251
API gravity of residual oil at 60.0 deg F = 40.0

- (1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
(2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
(3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
(4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

Εικόνα 6.53: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, με tuning, για το ρευστό

3

Η εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (MMP) του ρευστού με καθαρό διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), γίνεται με τη χρήση του λογισμικού, με χρήση της επιλογής ‘Multiple Contacs’. Η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί σε αυτή τη διπλωματική εργασία είναι η ‘Cell to Cell Simulation’, η οποία θα καθορίσει μόνο αν υπάρχει vaporizing ή condensing gas drive και όχι συνδυασμό αυτών των δύο μηχανισμών. Οι άλλες δύο διαθέσιμες επιλογές του προγράμματος, ‘Tie Line method’ και ‘Multiple Mixing Cell Simulation method’, καθορίζουν την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας λόγω του συνδυασμένου μηχανισμού vaporizing/condensing gas drive.

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν στην εκτίμηση της MMP είναι:

1. Στην καρτέλα ‘Conditions/Method’ της επιλογής ‘Multiple Contacs’, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.54**, τέθηκε η θερμοκρασία του ταμιευτήρα T=227 °F. Επιπλέον, στο ‘Solvent increment ratio’ τέθηκε η τιμή 0,01. Αυτό σημαίνει ότι σε κάθε βήμα, το μοριακό κλάσμα του εισπνεζόμενου αερίου προς το ρευστό του

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

ταμιευτήρα θα αυξάνεται κατά 0,01. Δηλαδή, θα υπάρχουν 100 μίγματα εισπνεζόμενου αερίου και πετρελαίου.

2. Επιπρόσθετα, στο 'Equilibrium gas/original oil mixing ratio' τέθηκε η τιμή 0,1. Αυτό σημαίνει ότι, σε περίπτωση που βρεθεί το μίγμα σε διφασική περιοχή, τότε το λογισμικό θα αφαιρέσει την υγρή φάση και θα αναμίξει την αέρια φάση με φρέσκο πετρέλαιο, σε αναλογία 0,1 αέριο προς πετρέλαιο. Σε επόμενη στιγμή, πάλι θα αφαιρείται το πετρέλαιο και θα αναμιγνύεται το εναπομείναν αέριο με φρέσκο πετρέλαιο, πάλι με αναλογία 0,1. Αυτή η διαδικασία προσομοιάζει την vaporizing gas drive και γίνονται μέχρι πενήντα εκτονώσεις.
3. Αντίστοιχη διαδικασία συμβαίνει για την προσομοίωση του condensing gas drive. Δηλαδή, ξεκινώντας από ένα σημείο που βρίσκεται σε διφασική περιοχή, σε ένα τριμερές διάγραμμα (ternary diagram), αφαιρείται η αέρια φάση ενώ το εναπομείναν πετρέλαιο έρχεται σε επαφή με φρέσκο αέριο, σε αναλογία 0,1 αέριο προς πετρέλαιο και γίνονται μέχρι πενήντα εκτονώσεις.

Conditions/Method | Compositions | Feed/K values/Output level/Stability test level

Comments

Temperature (deg F) 227

Solvent increment ratio 0.01

Equilibrium gas/original oil mixing ratio 0.1

Pressure Data

Pressure (psia) 300

Pressure step (psia) 300

No. of pressure steps 30

MMP / MME calculation method selection

☒ Cell to Cell Simulation

☐ Semi-analytical (Key Tie Lines) Method

☐ Multiple Mixing-Cell Method

Εικόνα 6.54: Επιλογή συνθηκών για εκτίμηση MMP, για το ρευστό 3

4. Στην καρτέλα 'Compositions', έγινε ομαδοποίηση των συστατικών σε τρεις ομάδες, ελαφριά (Light: N₂, CH₄), ενδιάμεσα (Intermediate: CO₂, H₂S, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆) και βαριά (Heavy: C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂₊), όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.55**. Επιπλέον, έχει επιλεγεί ότι το εισπνεζόμενο αέριο θα είναι 100% καθαρό διοξείδιο του άνθρακα (CO₂).

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Conditions/Method Compositions **Feed/K values/Output level/Stability test level**

Composition range for calculation

Make-up gas fraction

Make-up gas fraction step

No. of make-up gas fraction steps

Component	Primary gas	Make-up gas	Pseudo
Sum	1	0	
N2	0	0	1
CO2	1	0	2
H2S	0	0	2
CH4	0	0	1
C2H6	0	0	2
C3H8	0	0	2
IC4	0	0	2
NC4	0	0	2
IC5	0	0	2
NC5	0	0	2
FC6	0	0	2
FC7	0	0	3
FC8	0	0	3
FC9	0	0	3
FC10	0	0	3
FC11	0	0	3

Normalize Composition

Εικόνα 6.55: Ομαδοποίηση συστατικών, για το ρευστό 3

Επιτεύχθηκε αναμιξιμότητα των ρευστών στις πιέσεις που φαίνονται στο **πίνακα 6.11** και στην **εικόνα 6.56**.

Πίνακας 6.11: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 3

Τύπος αναμιξιμότητας	Πίεση αναμιξιμότητας (psia)
First contact miscibility	4687
Multiple contact miscibility (condensing gas drive)	4327

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```
Multiple contact calculations

SUMMARY OF MULTIPLE CONTACT MISCIBILITY
CALCULATIONS AT TEMPERATURE = 227.000 deg F

FIRST CONTACT MISCIBILITY ACHIEVED
AT PRESSURE 0.46875E+04 psia
MAKE UP GAS MOLE FRACTION = 0.00000E+00

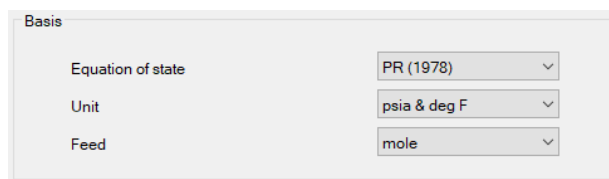
MULTIPLE CONTACT MISCIBILITY ACHIEVED
AT PRESSURE = 0.43275E+04 psia
MAKE UP GAS MOLE FRACTION = 0.00000E+00
BY FORWARD CONTACTS - VAPORIZING GAS DRIVE

WinProp 2012.10
Total EOS calls without derivatives = 763936
Total EOS calls with derivatives = 174796
Total calculations performed = 14
```

Εικόνα 6.56: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 3

6.4.4 Ρευστό 4

Επιλέχθηκε, στην καρτέλα ‘Titles/EOS/Units’, η χρήση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson του 1978, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.57**.



Εικόνα 6.57: Επιλογή καταστατικής εξίσωσης για χρήση στις εκτιμήσεις στο λογισμικό, για το ρευστό 4

Στην ενότητα ‘Component Selection/Properties’ επιλέγονται τα συστατικά από το άζωτο μέχρι και το ενδεκάνιο από την καρτέλα ‘Ins Lib’ ως συστατικά τα οποία θεωρούνται γνωστά κι επομένως λαμβάνονται απευθείας από τη βάση δεδομένων ιδιοτήτων συστατικών του λογισμικού. Στη συνέχεια προστίθεται το βαρύ κλάσμα ως συστατικό οι ιδιότητες του οποίου καθορίζονται από το χρήστη καθώς ποικίλουν μεταξύ διαφορετικών ρευστών. Στην περίπτωση αυτή, επιλέχθηκε το όνομα ‘C₁₂₊’ και προστέθηκαν το μοριακό βάρος ($MW_{C_{12+}} = 370,2 \text{ g/mol}$) και η πυκνότητα ($\rho_{C_{12+}} = 0,885 \text{ g/ml}$). Επιπλέον επιλέχθηκαν οι συσχετίσεις του Twu, τόσο για την εκτίμηση των κρίσιμων όσο και των φυσικών ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος. Για την εκτίμηση του ακεντρικού παράγοντα του βαρέως κλάσματος επιλέχθηκε η συσχέτιση των Lee-Kessler.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Το αποτέλεσμα των συστατικών φαίνεται στην **εικόνα 6.58**.

Component

Int. Coef.

Viscosity

Aqueous Phase

Comments

No. of components: 17

☐ Use temperature-dependent volume shifts

No.	Component	HC	Pc (atm)	Tc (K)	Acentric fact.	Mol. weight	Vol. shift	Z (Rackett)	Vc (l/mol)	Vc(Viscosity)	Omega A	Omega B	SG	Tb (deg F)	Parachor
1	N2	0	33.5	126.2	0.04	28.013	-0.128388336	0.2905	0.0895	0.0895	0.4572355289	0.0777960739	0.809	-320.35	41
2	CO2	3	72.8	304.2	0.225	44.01	-0.09434672	0.2736	0.094	0.094	0.4572355289	0.0777960739	0.818	-109.21	78
3	H2S	4	88.2	373.2	0.1	34.08	-0.11547776	0.2851	0.0985	0.0985	0.4572355289	0.0777960739	0.801	-76.63	80.1
4	CH4	1	45.4	190.6	0.008	16.043	-0.153860496	0.2876	0.099	0.099	0.4572355289	0.0777960739	0.3	-258.61	77
5	C2H6	1	48.2	305.4	0.098	30.07	-0.12401104	0.2789	0.148	0.148	0.4572355289	0.0777960739	0.356	-127.57	108
6	C3H8	1	41.9	369.8	0.152	44.097	-0.094161584	0.2763	0.203	0.203	0.4572355289	0.0777960739	0.507	-43.69	150.3
7	IC4	1	36	408.1	0.176	58.124	-0.064312128	0.275	0.263	0.263	0.4572355289	0.0777960739	0.563	10.67	181.5
8	NC4	1	37.5	425.2	0.193	58.124	-0.064312128	0.2728	0.255	0.255	0.4572355289	0.0777960739	0.584	31.19	189.9
9	IC5	1	33.4	460.4	0.227	72.151	-0.034462672	0.2716	0.306	0.306	0.4572355289	0.0777960739	0.625	82.13	225
10	NC5	1	33.3	469.6	0.251	72.151	-0.034462672	0.2685	0.304	0.304	0.4572355289	0.0777960739	0.631	96.89	231.5
11	FC6	1	32.46	507.5	0.27504	86	-0.004992	0.2712612671	0.344	0.344	0.4572355289	0.0777960739	0.69	146.93	250.1088
12	FC7	1	30.9700004935	543.2	0.308301	96	0.0174472131	0.2664161136	0.381	0.381	0.4572355289	0.0777960739	0.727	199.13	276.4048
13	FC8	1	29.12	570.5	0.351327	107	0.0366873244	0.2641170102	0.421	0.421	0.4572355289	0.0777960739	0.749	242.33	309.0222
14	FC9	1	26.94	598.5	0.390781	121	0.090404629	0.2622230655	0.471	0.471	0.4572355289	0.0777960739	0.768	289.13	347.2198
15	FC10	1	25.0100004935	622.1	0.443774	134	0.0794024616	0.2596710585	0.521	0.521	0.4572355289	0.0777960739	0.782	330.53	381.9168
16	FC11	1	23.1700004935	643.6	0.477482	147	0.0908783767	0.2565157139	0.574	0.574	0.4572355289	0.0777960739	0.793	370.13	415.8702
17	C12+	1	10.152952239	872.594464688	1.0309307823	370.2	0.2317581189	0.2246988321	1.42305856797	1.42305856797	0.4572355289	0.0777960739	0.885	825.46286443	882.840312

Ins Lib

Ins Oen

Del

Calculate Volume Shift

Calculate Aqueous Solubility

Zero Volume Shift

Default Aqueous Solubility

No Aqueous Solubility

First Set

Reset to 1st Set

Delete Set

Apply Changes

Discard Changes

Εικόνα 6.58: Επιλογή συστατικών, για το ρευστό 4

Επίσης έγινε χρήση του συντελεστή διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου (Calculate Volume Shift), όπως φαίνεται στο κάτω μέρος στην **εικόνα 6.58** και στην αντίστοιχη στήλη 'Vol. Shift' ενεργοποιώντας τις τιμές του συντελεστή που αποδίδει το λογισμικό σε κάθε συστατικό.

Στην συνέχεια, στην ενότητα 'Composition', προστέθηκε η ποσοστιαία % mol συμμετοχή των συστατικών στο μίγμα, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.59**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Component	Primary	Secondary
N2	2.4	0.0
CO2	0.25	0.0
H2S	0	0.0
CH4	7.1	0.0
C2H6	1.09	0.0
C3H8	1.3	0.0
IC4	0.32	0.0
NC4	1.27	0.0
IC5	0.66	0.0
NC5	1.47	0.0
FC6	3.08	0.0
FC7	5.45	0.0
FC8	8.52	0.0
FC9	7.79	0.0
FC10	7.51	0.0
FC11	6.5	0.0
C12+	45.29	0.0
Sum	100	0

Normalize
Composition

Εικόνα 6.59: Προσθήκη ποσοστιαίας συμμετοχής των συστατικών στο μίγμα, για το ρευστό 4

Για την εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού στο σημείο κορεσμού από το λογισμικό, επιλέγεται το ‘Saturation Pressure’, εφόσον δηλωθεί η μετρούμενη πειραματικά θερμοκρασία ταμιευτήρα, $T=212$ °F. Επιπλέον προστέθηκε η εκτιμώμενη πίεσης κορεσμού, $P_b=640$ psia ως αρχική εκτίμηση της ζητούμενη πίεσης κορεσμού, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.60**. Η εισαγωγή της πίεσης κορεσμού βοηθάει το λογισμικό ώστε να έχει σημείο αναφοράς για την ορθότερη εκτίμηση του σημείου κορεσμού και την πυκνότητα του ρευστού σε αυτή την πίεση.

Calculations
Feed/K values/Output level/Stability test level

Comments

Temperature (deg F)
212

Saturation Pressure Estimate (psia)
640

☒ Improve saturation pressure estimate

Calculation option

☒ Bubble or Upper dew point

☐ Lower dew point

Property	Measurements	Weight
Saturation pressure (psia)		1.0
Liquid mass density (kg/m3)		1.0
Vapor mass density (kg/m3)		1.0
Liquid compressibility factor Z		1.0
Vapor compressibility factor Z		1.0
Liquid viscosity (cp)		1.0
Vapor viscosity (cp)		1.0

Εικόνα 6.60: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, για το ρευστό 4

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Με την επιλογή της εκτόνωσης δύο φάσεων, ‘Two-phase Flash’, εκτιμάται η πυκνότητα στις επιλεγμένες συνθήκες από τον χρήστη, δηλαδή στην συγκεκριμένη περίπτωση σε πίεση $P=14.7$ atm και θερμοκρασία $T=60$ °F, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.61**, προκειμένου να προσομοιωθεί η άμεση εκτόνωση του ρευστού του ταμιευτήρα σε συνθήκες επιφάνειας και να εκτιμηθεί η ακρίβεια προσδιορισμού της πυκνότητας του πετρελαίου σε sc.

The screenshot shows the 'Calculations' window with the 'Experimental' tab selected. The 'Comments' field is empty. The 'Pressure Data' section has 'Pressure (psia)' set to 14.7, 'Pressure step (psia)' set to 0, and 'No. of pressure steps' set to 1. The 'Temperature Data' section has 'Temperature (deg F)' set to 60, 'Temperature step (deg F)' set to 0, and 'No. of temperature steps' set to 1. The 'Feed specification' section has 'Feed' set to 'Mixed', 'Primary mole fraction' set to 1, 'Mole fraction step' set to 0, and 'No. of mole fraction steps' set to 1. The 'K-Values' section has 'K-values' set to 'Internal' and 'Phase Number' set to 1. The 'Output level/Stability test level' section has 'Output level' set to 1 and 'Stability test level' set to 1. The 'Flash Type' dropdown is set to 'QNSSI/Newton'.

Εικόνα 6.61: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, για το ρευστό 4

Με τη χρήση της καρτέλας ‘Differential Liberation’ (διαφορική εκτόνωση), έγινε προσπάθεια εκτίμησης του συντελεστή μεταβολής όγκου του πετρελαίου, B_o , και του λόγου διαλυμένου αερίου προς πετρέλαιο, R_s . Στην καρτέλα προστέθηκαν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα και 10 σταδιακά βήματα πίεσης, με αρχική πίεση την πειραματική μετρούμενη πίεση κορεσμού στα 640 psia και τελευταία την ατμοσφαιρική πίεση στα 14,7 psia, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.62**. Τα βήματα των πιέσεων επιλέχθηκαν τυχαία επειδή δεν υπήρχαν δεδομένα από πειραματική διαφορική εκτόνωση, αλλά το πλήθος τους με τη σταδιακή μείωση της πίεσης θεωρείται επαρκές για ρευστά μέχρι μέσης πτητικότητας.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Pressure Levels Consistency Checks Feed/K values/Output level/Stability test level/Standard conditions

Comments

Temperature (deg F) ☐ Scale ROV and GOR to oil shrinkage and cum. gas released relative to bubble point

☒ Improve saturation pressure estimate

No. of pres. levels (the row No. 0 is reserved for sat. pres): 10

No.	Pressure (psia)	Oil FVF (rb/stb)	GOR (scf/stb)	Oil SG	Gas Z Factor	Gas FVF (rcf/scf)	Gas SG (Air = 1)	Oil Viscosity (cp)	Gas Viscosity (cp)
	Weight	1	1	1	1	1	1	1	1
0	640								
1	600								
2	500								
3	400								
4	300								
5	250								
6	200								
7	150								
8	100								
9	50								
10	14.7								

Εικόνα 6.62: Εκτίμηση των B_o και R_s , για το ρευστό 4

Τα παραπάνω βήματα έδωσαν τα αποτελέσματα του **πίνακα 6.12**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Πίνακας 6.12: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 4

	Πειραματικά εκτιμώμενες τιμές	Εκτιμώμενες τιμές με χρήση της Peng- Robinson	Απόκλιση τιμών Winprop από τις πειραματικές τιμές
P_b (πίεση κορεσμού, psia)	640	578	-9,7%
p_b (πυκνότητα στο σημείο κορεσμού, g/ml)	0,789	0,773	-2,0%
p_{sto} (πυκνότητα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, g/ml)	0,852	0,818	-4,0%
B_o (rb/stb)	1,124	1,085	-3,5%
R_s (scf/stb)	101	74	-26,7%

Τα πλήρη δεδομένα των εκτιμήσεων του λογισμικού φαίνονται στις εικόνες 6.63, 6.64 και 6.65.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```

Saturation pressure calculation

Equilibrium Properties at 578.354 psia and 212.000 deg F
Peng-Robinson Equations of State

      mole percent
-----
component      Feed      Phase01      Phase02
N2              2.40000    2.40000    33.36589
CO2             0.25000    0.25000    0.79986
H2S             0.00000    0.00000    0.00000
CH4            7.10000    7.10000    58.09506
C2H6           1.09000    1.09000    3.15676
C3H8           1.30000    1.30000    1.67550
IC4            0.32000    0.32000    0.22497
NC4            1.27000    1.27000    0.73102
IC5            0.66000    0.66000    0.20478
NC5            1.47000    1.47000    0.39065
FC6            3.08000    3.08000    0.42608
FC7            5.45000    5.45000    0.37923
FC8            8.52000    8.52000    0.31362
FC9            7.79000    7.79000    0.14072
FC10           7.51000    7.51000    0.06621
FC11           6.50000    6.50000    0.02964
C12+          45.29000    45.29000    0.00000

component      ln (fug, atm)      K-values w.r.t. phase 1
                                     Phase01/02      Phase02
N2              2.59536E+00    7.19297E-02    1.39025E+01
CO2            -1.23047E+00    3.12556E-01    3.19943E+00
H2S            0.00000E+00    1.00000E+00    1.00000E+00
CH4            3.09784E+00    1.22213E-01    8.18240E+00
C2H6           9.84235E-02    3.45291E-01    2.89611E+00
C3H8          -6.01433E-01    7.75890E-01    1.28884E+00
IC4            -2.66301E+00    1.42239E+00    7.03040E-01
NC4            -1.49941E+00    1.73730E+00    5.75607E-01
IC5            -2.82743E+00    3.22289E+00    3.10280E-01
NC5            -2.19450E+00    3.76292E+00    2.65751E-01
FC6            -2.15769E+00    7.22861E+00    1.38339E-01
FC7            -2.33170E+00    1.43711E+01    6.95842E-02
FC8            -2.57613E+00    2.71669E+01    3.68095E-02
FC9            -3.44026E+00    5.53594E+01    1.80638E-02
FC10           -4.25711E+00    1.13433E+02    8.81579E-03
FC11           -5.12117E+00    2.19331E+02    4.55933E-03
C12+          -1.54346E+01    1.44871E+07    6.90267E-08

      liquid      vapour
Z-factor      0.3642    0.9734
Molar vol, m3/kmol 0.28334    0.28334    0.75739
MW, g/mol      218.988    218.99    23.06
Ideal H, BTU/lbmol 34571.641    34571.64    5576.99
Enthalpy, BTU/lbmol 5846.114    5846.11    5371.51
Ideal Cp, BTU/lbmol-R 99.273    9.774
Cp, BTU/lbmol-R 118.380    10.388
Ideal S, BTU/lbmol-R 98.241    47.014
Entropy, BTU/lbmol-R 75.009    46.767
Density, lb/ft3 48.2498    1.9008
Viscosity, cp 0.6142    0.0166
IFT, dyne/cm 0.0000    11.5643
Phase volume % 100.0000    0.0000
Phase mole % 100.0000    0.0000

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Convergence status :
  Total iterations in phase equilibrium calculation      6
  Total iterations in phase stability test              31
  Residual sum of squares error                        9.42727E-29

```

Εικόνα 6.63: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, για το ρευστό 4

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```

Multiphase flash calculation
2-Phase EOS Flash: QNSS Method

Equilibrium Properties at      14.700   psia and   60.000 deg F
Peng-Robinson Equations of State

```

component	mole percent		
	Feed	Phase01	Phase02
N2	2.40000	0.04255	19.82520
CO2	0.25000	0.04362	1.77550
H2S	0.00000	0.00000	0.00000
CH4	7.10000	0.27209	57.56874
C2H6	1.09000	0.20314	7.64525
C3H8	1.30000	0.63443	6.21957
IC4	0.32000	0.24384	0.88293
NC4	1.27000	1.06758	2.76623
IC5	0.66000	0.66607	0.61510
NC5	1.47000	1.52516	1.06230
FC6	3.08000	3.38608	0.81759
FC7	5.45000	6.12321	0.47396
FC8	8.52000	9.63847	0.25281
FC9	7.79000	8.83447	0.06979
FC10	7.51000	8.52339	0.01949
FC11	6.50000	7.37864	0.00553
C12+	45.29000	51.41727	0.00000

component	ln (fug, atm)	K-values w.r.t. phase 1	
		Phase01/02	Phase02
N2	-1.61687E+00	2.14614E-03	4.65952E+02
CO2	-4.03554E+00	2.45649E-02	4.07085E+01
H2S	0.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00
CH4	-5.54027E-01	4.72643E-03	2.11576E+02
C2H6	-2.57895E+00	2.65710E-02	3.76350E+01
C3H8	-2.79031E+00	1.02006E-01	9.80337E+00
IC4	-4.74658E+00	2.76172E-01	3.62093E+00
NC4	-3.60552E+00	3.85931E-01	2.59114E+00
IC5	-5.11312E+00	1.08286E+00	9.23478E-01
NC5	-4.56768E+00	1.43572E+00	6.96517E-01
FC6	-4.83303E+00	4.14153E+00	2.41457E-01
FC7	-5.38235E+00	1.29193E+01	7.74033E-02
FC8	-6.01481E+00	3.81254E+01	2.62292E-02
FC9	-7.30656E+00	1.26585E+02	7.89986E-03
FC10	-8.58682E+00	4.37294E+02	2.28679E-03
FC11	-9.85134E+00	1.33458E+03	7.49300E-04
C12+	-2.72628E+01	3.11278E+11	3.21256E-12

Z-factor		liquid	vapour
Molar vol, m3/kmol	3.07497	0.29969	23.58852
MW, g/mol	218.988	245.17	25.49
Ideal H, BTU/lbmol	20984.853	23213.29	4513.24
Enthalpy, BTU/lbmol	-10774.196	-12840.65	4500.04
Ideal Cp, BTU/lbmol-R		88.543	10.334
Cp, BTU/lbmol-R		111.008	10.374
Ideal S, BTU/lbmol-R		79.261	47.002
Entropy, BTU/lbmol-R		41.039	46.984
Density, lb/ft3		51.0699	0.0675
Viscosity, cp		1.0080	0.0117
IFT, dyne/cm		0.0000	17.2744
Phase volume %		8.5848	91.4152
Phase mole %		88.0832	11.9168

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Convergence status :
Total iterations in phase equilibrium calculation 4
Total iterations in phase split calculation 9
Residual sum of squares error 3.44244E-26

Εικόνα 6.64: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, για το ρευστό 4

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Differential liberation calculation

Summary of Differential Vaporization at 212.0 deg F
Initial feed is 1.000E+02 lbmol of fluid

component	feed, %											
N2	2.400											
CO2	0.250											
H2S	0.000											
CH4	7.100											
C2H6	1.090											
C3H8	1.300											
IC4	0.320											
NC4	1.270											
IC5	0.660											
NC5	1.470											
FC6	3.080											
FC7	5.450											
FC8	8.520											
FC9	7.790											
FC10	7.510											
FC11	6.500											
C12+	45.290											

pressure, psia	gas, mole	oil, litre	oil S.G.	oil FVF(1)	solution GOR (2)	deviation factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot. vol(4)	IFT dyne/cm	oil vis, cp	gas vis, cp
578.35	0.0000	12851.9979	0.77289	1.08533	73.98	0.9734	0.03197	0.7960	1.085	11.5643	0.6142	0.0166
600.00	0.0000	12848.9761	0.77307	1.08508	73.98	0.9727	0.03079	0.7960	1.085	11.4846	0.6156	0.0166
500.00	659.7665	12814.2438	0.77397	1.08215	66.57	0.9742	0.03701	0.7984	1.131	11.9021	0.6181	0.0163
400.00	860.6897	12763.9548	0.77545	1.07790	56.90	0.9757	0.04633	0.8053	1.219	12.3517	0.6231	0.0159
300.00	889.7226	12710.4251	0.77705	1.07338	46.91	0.9776	0.06189	0.8209	1.372	12.8243	0.6282	0.0154
250.00	455.3850	12682.4365	0.77790	1.07101	41.79	0.9786	0.07435	0.8351	1.497	13.0691	0.6307	0.0150
200.00	472.7708	12652.5733	0.77880	1.06849	36.48	0.9798	0.09305	0.8587	1.690	13.3225	0.6332	0.0146
150.00	500.6696	12619.6777	0.77980	1.06571	30.86	0.9811	0.12423	0.9015	2.020	13.5868	0.6359	0.0141
100.00	554.7197	12580.7765	0.78094	1.06243	24.63	0.9824	0.18661	0.9918	2.703	13.8667	0.6387	0.0134
50.00	723.1368	12522.2477	0.78249	1.05749	16.50	0.9835	0.37362	1.2561	4.882	14.1777	0.6427	0.0121
14.70	1469.3190	12357.0129	0.78553	1.04353	0.00	0.9841	1.27158	2.1553	17.799	14.4857	0.6528	0.0098

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.9214
S.G. of residual oil at 60.0 deg F = 0.8197
API gravity of residual oil at 60.0 deg F = 41.1

- (1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
(2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
(3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
(4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

Εικόνα 6.65: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, για το ρευστό 4

Όπως φαίνεται στον **πίνακα 6.12**, χρειάζεται να γίνει ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson, ώστε οι εκτιμήσεις του λογισμικού να πλησιάσουν τις εκτιμήσεις των πειραματικών διαδικασιών.

Η μεγαλύτερη αμφιβολία έγκειται στην αβεβαιότητα των στοιχείων του βαρέως κλάσματος. Για τον λόγο αυτό, για τη ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης επιλέγονται να ρυθμιστούν οι ακόλουθες παράμετροι του βαρέως κλάσματος στην καρτέλα ‘Regression Parameters’: πίεση κορεσμού (P_c), θερμοκρασία κορεσμού (T_c), ακεντρικός παράγοντας (ω) και volume shift (SH) του κλάσματος αυτού, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.66**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Component Properties Interaction Coefficients Viscosity Parameters Regression Controls Variable Bounds										
Comments										
Component	Pc (atm)	Vc (l/mol)	Tc (K)	Ace. factor	Mol. W	Vol. shift	Omega A	Omega B	Henry const.	V inf. (l/mol)
N2										
CO2										
H2S										
CH4										
C2H6										
C3H8										
IC4										
NC4										
IC5										
NC5										
FC6										
FC7										
FC8										
FC9										
FC10										
FC11										
C12+	X		X	X		X				

Εικόνα 6.66: Επιλογή των παραμέτρων που θα τροποποιηθούν για την ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης, για το ρευστό 4

Τη ίδια ακολουθία διεργασιών, στο λογισμικό Winprop, για τον χαρακτηρισμό του ρευστού, θα επαναληφθεί για την τροποποίηση των παραμέτρων ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη ταύτιση.

Για την εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού στο σημείο κορεσμού από το λογισμικό, επιλέγεται το ‘Saturation Pressure’, όπου προστέθηκαν η μετρούμενη πειραματικά θερμοκρασία ταμειυτήρα, $T=212\text{ }^{\circ}\text{F}$ και η εκτιμώμενη πίεσης κορεσμού, $P_b=640\text{ psia}$. Επιπλέον, προστέθηκαν η πειραματική εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και η πειραματική εκτίμηση της πυκνότητας στο σημείο κορεσμού, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.67**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Calculations **Feed/K values/Output level/Stability test level**

Comments

Temperature (deg F)

Saturation Pressure Estimate (psia)

☒ Improve saturation pressure estimate

Calculation option

☒ Bubble or Upper dew point

☐ Lower dew point

Property	Measurements	Weight
Saturation pressure (psia)	640	2
Liquid mass density (kg/m3)	789	2
Vapor mass density (kg/m3)		1.0
Liquid compressibility factor Z		1.0
Vapor compressibility factor Z		1.0
Liquid viscosity (cp)		1.0
Vapor viscosity (cp)		1.0

Εικόνα 6.67: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, tuning, για το ρευστό 4

Με την επιλογή της εκτόνωσης δύο φάσεων, ‘Two-phase Flash’, εκτιμάται η πυκνότητα στις επιλεγμένες συνθήκες από τον χρήστη, δηλαδή στην συγκεκριμένη περίπτωση σε πίεση $P=14.7$ atm και θερμοκρασία $T=60$ °F. Επιπλέον, προστέθηκε η πειραματική εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, στην καρτέλα ‘Experimental’, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.68**.

Calculations	Experimental	Experimental K-values	Plot Control
Properties	Measurements	Weight	
Liquid mass density (kg/m3)	852	1	
Vapor mass density (kg/m3)		1.0	
Liquid mole fraction		1.0	
Vapor mole fraction		1.0	
Liquid volume fraction		1.0	
Vapor volume fraction		1.0	
Liquid compressibility factor Z		1.0	
Vapor compressibility factor Z		1.0	
Liquid viscosity (cp)		1.0	
Vapor viscosity (cp)		1.0	

Εικόνα 6.68: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, με tuning, για το ρευστό 4

Με τη χρήση της καρτέλας ‘Differential Liberation’ (διαφορική εκτόνωση), έγινε προσπάθεια εκτίμησης του συντελεστή μεταβολής όγκου του πετρελαίου, B_o , και του

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

λόγου διαλυμένου αερίου προς πετρέλαιο, R_s . Στην καρτέλα προστέθηκαν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα και 10 σταδιακά βήματα πίεσης, με αρχική πίεση την πειραματική μετρούμενη πίεση κορεσμού στα 640 psia και τελευταία την ατμοσφαιρική πίεση στα 14,7 psia. Παράλληλα, προστέθηκαν οι πειραματικά μετρούμενες πληροφορίες των B_o και R_s , όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.69**.

Pressure Levels Consistency Checks Feed/K values/Output level/Stability test level/Standard conditions

Comments

Temperature (deg F) 212 ☐ Scale ROV and GOR to oil shrinkage and cum. gas released relative to bubble point

☒ Improve saturation pressure estimate [Copy Consistency Checks Table Contents](#)

No. of pres. levels (the row No. 0 is reserved for sat. pres): 10 [Tools](#)

No.	Pressure (psia)	Oil FVF (rb/stb)	GOR (scf/stb)	Oil SG	Gas Z Factor	Gas FVF (rcf/scf)	Gas SG (Air = 1)	Oil Viscosity (cp)	Gas Viscosity (cp)
	Weight	1	1	1	1	1	1	1	1
0	640	1.124	101						
1	600								
2	500								
3	400								
4	300								
5	250								
6	200								
7	150								
8	100								
9	50								
10	14.7								

Εικόνα 6.69: Εκτίμηση των B_o και R_s , με tuning, για το ρευστό 4

Τα παραπάνω βήματα έδωσαν τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του **πίνακα 6.13**, με και χωρίς της χρήση tuning.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Πίνακας 6.13: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, με και χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 4

	Πειραματικές τιμές	Εκτιμώμενες τιμές με χρήση της Peng-Robinson	Εκτιμώμενες τιμές με tuning	Απόκλιση τιμών χωρίς tuning από τις πειραματικές τιμές	Απόκλιση τιμών με tuning από τις πειραματικές τιμές
P_b (πίεση κορεσμού, psia)	640	578	639	-9,7%	-0,1%
ρ_b (πυκνότητα στο σημείο κορεσμού, g/ml)	0,789	0,773	0,820	-2,0%	+3,9%
ρ_{sto} (πυκνότητα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, g/ml)	0,852	0,818	0,868	-4,0%	+1,9%
B_o (rb/stb)	1,124	1,085	1,085	-3,5%	-3,5%
R_s (scf/stb)	101	74	79	-26,7%	-21,8%

Οι παράμετροι P_c, T_c, ω και SH τροποποιήθηκαν από τις αρχικές τιμές του προγράμματος, με το tuning, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.70**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Summary of Regression Variables

Variable	Lower Bound	Upper Bound	Initial Value	Final Value	% Change
PC C12+	8.1216E+00	1.6318E+01	1.0152E+01	1.0145E+01	-0.07
TC C12+	6.9807E+02	1.0471E+03	8.7259E+02	8.6825E+02	-0.50
AF C12+	7.6738E-01	1.2371E+00	1.0309E+00	1.2371E+00	20.00
SH C12+	1.8253E-01	2.8296E-01	2.3276E-01	2.8296E-01	21.57

Volume shift is reported in dimensionless units
 $SH(i) = T(i)/b(i)$
 where $b(i) = \omega_{gab}(i) * RT_c(i) / P_c(i)$: note ω_{gab} , P_c and T_c
 are potential regression variables i.e the divisor used
 in casting vshift to dimensionless form may also change
 with regression

Εικόνα 6.70: Τροποποίηση παραμέτρων με το tuning, για το ρευστό 4

Τα αποτελέσματα θεωρούνται ικανοποιητικά. Το κριτήριο είναι η αναμενόμενη πίεση κορεσμού μετά το tuning αναμένεται να αποκλίνει το λιγότερο δυνατό από την πειραματική εκτίμηση (επιθυμητά όρια απόκλισης $\pm 10\%$ από την εκτιμώμενη πειραματική τιμή). Η χρήση του splitting και lumping θα μπορούσε να βελτιώσει τα αποτελέσματα, αλλά δεν είναι αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τα πλήρη δεδομένα των εκτιμήσεων του λογισμικού με το tuning, φαίνονται στις εικόνες **6.71**, **6.72** και **6.73**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```

Saturation pressure calculation
Results AFTER regression

Equilibrium Properties at 638.971 psia and 212.000 deg F
Peng-Robinson Equations of State

      mole percent
component  -----
      Feed      Phase01      Phase02
N2          2.40000      2.40000      33.74847
CO2         0.25000      0.25000      0.76224
H2S         0.00000      0.00000      0.00000
CH4         7.10000      7.10000      57.95564
C2H6        1.09000      1.09000      3.09401
C3H8        1.30000      1.30000      1.63441
IC4         0.32000      0.32000      0.22030
NC4         1.27000      1.27000      0.71001
IC5         0.66000      0.66000      0.19941
NC5         1.47000      1.47000      0.37939
FC6         3.08000      3.08000      0.40972
FC7         5.45000      5.45000      0.36222
FC8         8.52000      8.52000      0.29864
FC9         7.79000      7.79000      0.13405
FC10        7.51000      7.51000      0.06310
FC11        6.50000      6.50000      0.02841
C12+       45.29000     45.29000      0.00000

component      ln (fug, atm)      K-values w.r.t. phase 1
                                     -----
                                     Phase01/02      Phase02
N2              2.70832E+00      7.11143E-02      1.40619E+01
CO2             -1.18628E+00      3.27981E-01      3.04896E+00
H2S             0.00000E+00      1.00000E+00      1.00000E+00
CH4             3.19209E+00      1.22507E-01      8.16277E+00
C2H6            1.67038E-01      3.52294E-01      2.83854E+00
C3H8            -5.43422E-01      7.95396E-01      1.25724E+00
IC4             -2.60584E+00      1.45258E+00      6.88432E-01
NC4             -1.45185E+00      1.78871E+00      5.59061E-01
IC5             -2.78218E+00      3.30977E+00      3.02136E-01
NC5             -2.15310E+00      3.87464E+00      2.58088E-01
FC6             -2.13067E+00      7.51735E+00      1.33026E-01
FC7             -2.31662E+00      1.50462E+01      6.64619E-02
FC8             -2.56893E+00      2.85290E+01      3.50520E-02
FC9             -3.43822E+00      5.81125E+01      1.72080E-02
FC10            -4.26017E+00      1.19018E+02      8.40210E-03
FC11            -5.12382E+00      2.28825E+02      4.37016E-03
C12+            -1.74710E+01      8.80554E+07      1.13565E-08

liquid      vapour
Z-factor    0.3789      0.9720
Molar vol, m3/kmol      0.26687      0.26687      0.68456
MW, g/mol      218.988      218.99      23.00
Ideal H, BTU/lbmol      34571.641      34571.64      5562.81
Enthalpy, BTU/lbmol      2699.202      2699.20      5339.92
Ideal Cp, BTU/lbmol-R      99.273      9.726
Cp, BTU/lbmol-R      121.415      10.397
Ideal S, BTU/lbmol-R      98.241      46.995
Entropy, BTU/lbmol-R      72.325      46.726
Density, lb/ft3      51.2267      2.0979
Viscosity, cp      1.1376      0.0167
IFT, dyne/cm      0.0000      14.5822
Phase volume %      100.0000      0.0000
Phase mole %      100.0000      0.0000

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Convergence status :
Total iterations in phase equilibrium calculation      3
Total iterations in phase stability test      21
Total iterations in phase split calculation      3
Residual sum of squares error      3.48433E-28

```

Εικόνα 6.71: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, με tuning, για το ρευστό 4

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```

Multiphase flash calculation
2-Phase EOS Flash: QNRS Method
Results AFTER regression

Equilibrium Properties at      14.700   psia and   60.000 deg F
Peng-Robinson Equations of State

```

component	mole percent		
	Feed	Phase01	Phase02
N2	2.40000	0.03733	19.75101
CO2	0.25000	0.04301	1.77007
H2S	0.00000	0.00000	0.00000
CH4	7.10000	0.24528	57.43969
C2H6	1.09000	0.19235	7.68218
C3H8	1.30000	0.61725	6.31400
IC4	0.32000	0.24004	0.90721
NC4	1.27000	1.05915	2.81843
IC5	0.66000	0.66432	0.62830
NC5	1.47000	1.52331	1.07851
FC6	3.08000	3.38863	0.81348
FC7	5.45000	6.12908	0.46296
FC8	8.52000	9.64698	0.24370
FC9	7.79000	8.84167	0.06675
FC10	7.51000	8.53012	0.01847
FC11	6.50000	7.38439	0.00525
C12+	45.29000	51.45710	0.00000

component	ln (fug, atm)	K-values w.r.t. phase 1	
		Phase01/02	Phase02
N2	-1.62061E+00	1.88986E-03	5.29140E+02
CO2	-4.03860E+00	2.43006E-02	4.11513E+01
H2S	0.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00
CH4	-5.56266E-01	4.27030E-03	2.34176E+02
C2H6	-2.57414E+00	2.50381E-02	3.99391E+01
C3H8	-2.77527E+00	9.77586E-02	1.02293E+01
IC4	-4.71950E+00	2.64592E-01	3.77940E+00
NC4	-3.58686E+00	3.75794E-01	2.66103E+00
IC5	-5.09195E+00	1.05733E+00	9.45777E-01
NC5	-4.55259E+00	1.41242E+00	7.08005E-01
FC6	-4.83813E+00	4.16558E+00	2.40062E-01
FC7	-5.40591E+00	1.32390E+01	7.55342E-02
FC8	-6.05160E+00	3.95858E+01	2.52616E-02
FC9	-7.35127E+00	1.32467E+02	7.54903E-03
FC10	-8.64078E+00	4.61852E+02	2.16520E-03
FC11	-9.90373E+00	1.40727E+03	7.10593E-04
C12+	-3.09490E+01	1.23049E+13	8.12684E-14

	liquid	vapour
Z-factor	0.0119	0.9959
Molar vol, m3/kmol	3.07569	0.28255
MW, g/mol	218.988	245.33
Ideal H, BTU/lbmol	20984.853	23227.04
Enthalpy, BTU/lbmol	-14426.718	-17004.70
Ideal Cp, BTU/lbmol-R	88.601	10.354
Cp, BTU/lbmol-R	114.927	10.394
Ideal S, BTU/lbmol-R	79.277	47.065
Entropy, BTU/lbmol-R	36.849	47.048
Density, lb/ft3	54.2051	0.0676
Viscosity, cp	2.0265	0.0116
IFT, dyne/cm	0.0000	21.9282
Phase volume %	8.0855	91.9145
Phase mole %	88.0151	11.9849

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Convergence status :
Total iterations in phase equilibrium calculation 4
Total iterations in phase split calculation 9
Residual sum of squares error 4.38908E-25

Εικόνα 6.72: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, με tuning, για το ρευστό 4

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Differential liberation calculation
Results AFTER regression

Summary of Differential Vaporization at 212.0 deg F
Initial feed is 1.000E+02 lbmol of fluid

component	feed, %
N2	2.400
CO2	0.250
H2S	0.000
CH4	7.100
C2H6	1.090
C3H8	1.300
IC4	0.320
NC4	1.270
IC5	0.660
NC5	1.470
FC6	3.080
FC7	5.450
FC8	8.520
FC9	7.790
FC10	7.510
FC11	6.500
C12+	45.290

pressure, psia	gas, mole	oil, litre	oil S.G.	oil FVF(1)	solution deviation GOR (2)	factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot.vol(4)	IFT dyne/cm	oil vis, cp	gas vis, cp
638.97	0.0000	12105.1452	0.82057	1.08543	78.59	0.9720	0.02890	0.7941	1.085	14.5822	1.1376	0.0167
600.00	290.0043	12089.4309	0.82109	1.08403	75.13	0.9723	0.03078	0.7945	1.103	14.7794	1.1419	0.0165
500.00	758.9949	12047.6312	0.82248	1.08028	66.08	0.9734	0.03698	0.7975	1.163	15.3026	1.1533	0.0162
400.00	778.1932	12003.8222	0.82397	1.07635	56.79	0.9749	0.04629	0.8047	1.256	15.8492	1.1650	0.0158
300.00	808.4292	11956.9041	0.82560	1.07214	47.15	0.9768	0.06185	0.8209	1.418	16.4239	1.1771	0.0153
250.00	415.3319	11932.2594	0.82646	1.06993	42.20	0.9779	0.07430	0.8356	1.551	16.7216	1.1833	0.0149
200.00	432.7554	11905.8381	0.82739	1.06756	37.04	0.9791	0.09299	0.8601	1.756	17.0300	1.1898	0.0145
150.00	460.4323	11876.5491	0.82841	1.06494	31.54	0.9805	0.12416	0.9045	2.105	17.3523	1.1967	0.0140
100.00	513.7330	11841.5718	0.82960	1.06180	25.42	0.9818	0.18649	0.9980	2.828	17.6948	1.2046	0.0133
50.00	680.5423	11787.7880	0.83127	1.05698	17.30	0.9829	0.37340	1.2698	5.133	18.0799	1.2161	0.0120
14.70	1450.4896	11627.4754	0.83487	1.04260	0.00	0.9838	1.27119	2.1732	18.835	18.4953	1.2483	0.0098

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.9213
S.G. of residual oil at 60.0 deg F = 0.8704
API gravity of residual oil at 60.0 deg F = 31.1

- (1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
(2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
(3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
(4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

Εικόνα 6.73: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, με tuning, για το ρευστό 4

Η εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (MMP) του ρευστού με καθαρό διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), γίνεται με τη χρήση του λογισμικού, με χρήση της επιλογής ‘Multiple Contacs’. Η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί σε αυτή τη διπλωματική εργασία είναι η ‘Cell to Cell Simulation’, η οποία θα καθορίσει μόνο αν υπάρχει vaporizing ή condensing gas drive και όχι συνδυασμό αυτών των δύο μηχανισμών. Οι άλλες δύο διαθέσιμες επιλογές του προγράμματος, ‘Tie Line method’ και ‘Multiple Mixing Cell Simulation method’, καθορίζουν την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας λόγω του συνδυασμένου μηχανισμού vaporizing/condensing gas drive.

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν στην εκτίμηση της MMP είναι:

1. Στην καρτέλα ‘Conditions/Method’ της επιλογής ‘Multiple Contacs’, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.74**, τέθηκε η θερμοκρασία του ταμιευτήρα T=212 °F. Επιπλέον, στο ‘Solvent increment ratio’ τέθηκε η τιμή 0,01. Αυτό σημαίνει ότι σε κάθε βήμα, το μοριακό κλάσμα του εισπνεζόμενου αερίου προς το ρευστό του

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

ταμιευτήρα θα αυξάνεται κατά 0,01. Δηλαδή, θα υπάρχουν 100 μίγματα εισπνεζόμενου αερίου και πετρελαίου.

2. Επιπρόσθετα, στο 'Equilibrium gas/original oil mixing ratio' τέθηκε η τιμή 0,1. Αυτό σημαίνει ότι, σε περίπτωση που βρεθεί το μίγμα σε διφασική περιοχή, τότε το λογισμικό θα αφαιρέσει την υγρή φάση και θα αναμίξει την αέρια φάση με φρέσκο πετρέλαιο, σε αναλογία 0,1 αέριο προς πετρέλαιο. Σε επόμενη στιγμή, πάλι θα αφαιρείται το πετρέλαιο και θα αναμιγνύεται το εναπομείναν αέριο με φρέσκο πετρέλαιο, πάλι με αναλογία 0,1. Αυτή η διαδικασία προσομοιάζει την vaporizing gas drive και γίνονται μέχρι πενήντα εκτονώσεις.
3. Αντίστοιχη διαδικασία συμβαίνει για την προσομοίωση του condensing gas drive. Δηλαδή, ξεκινώντας από ένα σημείο που βρίσκεται σε διφασική περιοχή, σε ένα τριμερές διάγραμμα (ternary diagram), αφαιρείται η αέρια φάση ενώ το εναπομείναν πετρέλαιο έρχεται σε επαφή με φρέσκο αέριο, σε αναλογία 0,1 αέριο προς πετρέλαιο και γίνονται μέχρι πενήντα εκτονώσεις.

Conditions/Method Compositions Feed/K values/Output level/Stability test level

Comments

Temperature (deg F) 212

Solvent increment ratio 0.01

Equilibrium gas/original oil mixing ratio 0.1

Pressure Data

Pressure (psia) 200

Pressure step (psia) 200

No. of pressure steps 30

MMP / MME calculation method selection

☒ Cell to Cell Simulation

☐ Semi-analytical (Key Tie Lines) Method

☐ Multiple Mixing-Cell Method

Εικόνα 6.74: Επιλογή συνθηκών για εκτίμηση MMP, για το ρευστό 4

4. Στην καρτέλα 'Compositions', έγινε ομαδοποίηση των συστατικών σε τρεις ομάδες, ελαφριά (Light: N₂, CH₄), ενδιάμεσα (Intermediate: CO₂, H₂S, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆) και βαριά (Heavy: C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂₊), όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.75**. Επιπλέον, έχει επιλεγεί ότι το εισπνεζόμενο αέριο θα είναι 100% καθαρό διοξείδιο του άνθρακα (CO₂).

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Conditions/Method Compositions **Feed/K values/Output level/Stability test level**

Composition range for calculation

Make-up gas fraction

Make-up gas fraction step

No. of make-up gas fraction steps

Component	Primary gas	Make-up gas	Pseudo
Sum	1	0	
N2	0	0	1
CO2	1	0	2
H2S	0	0	2
CH4	0	0	1
C2H6	0	0	2
C3H8	0	0	2
IC4	0	0	2
NC4	0	0	2
IC5	0	0	2
NC5	0	0	2
FC6	0	0	2
FC7	0	0	3
FC8	0	0	3
FC9	0	0	3
FC10	0	0	3
FC11	0	0	3

Normalize Composition

Εικόνα 6.75: Ομαδοποίηση συστατικών, για το ρευστό 4

Επιτεύχθηκε αναμιξιμότητα των ρευστών στις πιέσεις που φαίνονται στο **πίνακα 6.14** και στην **εικόνα 6.76**.

Πίνακας 6.14: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 4

Τύπος αναμιξιμότητας	Πίεση αναμιξιμότητας (psia)
First contact miscibility	3605
Multiple contact miscibility (vaporizing gas drive)	3365

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Multiple contact calculations

SUMMARY OF MULTIPLE CONTACT MISCIBILITY
CALCULATIONS AT TEMPERATURE = 212.000 deg F

FIRST CONTACT MISCIBILITY ACHIEVED
AT PRESSURE 0.36050E+04 psia
MAKE UP GAS MOLE FRACTION = 0.00000E+00

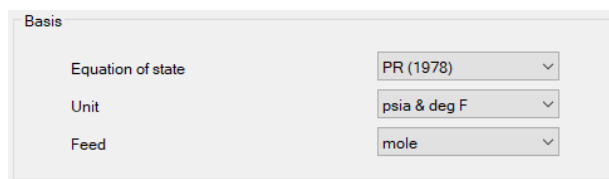
MULTIPLE CONTACT MISCIBILITY ACHIEVED
AT PRESSURE = 0.33650E+04 psia
MAKE UP GAS MOLE FRACTION = 0.00000E+00
BY FORWARD CONTACTS - VAPORIZING GAS DRIVE

WinProp 2012.10
Total EOS calls without derivatives = 780543
Total EOS calls with derivatives = 193452
Total calculations performed = 14

Εικόνα 6.76: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 4

6.4.5 Ρευστό 5

Επιλέχθηκε, στην καρτέλα 'Titles/EOS/Units', η χρήση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson του 1978, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.77**.



Basis	
Equation of state	PR (1978)
Unit	psia & deg F
Feed	mole

Εικόνα 6.77: Επιλογή καταστατικής εξίσωσης για χρήση στις εκτιμήσεις στο λογισμικό, για το ρευστό 5

Στην ενότητα 'Component Selection/Properties' επιλέγονται τα συστατικά από το άζωτο μέχρι και το ενδεκάνιο από την καρτέλα 'Ins Lib' ως συστατικά τα οποία θεωρούνται γνωστά κι επομένως λαμβάνονται απευθείας από τη βάση δεδομένων ιδιοτήτων συστατικών του λογισμικού. Στη συνέχεια προστίθεται το βαρύ κλάσμα ως συστατικό οι ιδιότητες του οποίου καθορίζονται από το χρήστη καθώς ποικίλουν μεταξύ διαφορετικών ρευστών. Στην περίπτωση αυτή, επιλέχθηκε το όνομα 'C₁₂₊' και προστέθηκαν το μοριακό βάρος ($MW_{C_{12+}} = 282,6 \text{ g/mol}$) και η πυκνότητα ($\rho_{C_{12+}} = 0,888 \text{ g/ml}$). Επιπλέον επιλέχθηκαν οι συσχετίσεις του Twu, τόσο για την εκτίμηση των κρίσιμων όσο και των φυσικών ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος. Για την εκτίμηση του ακεντρικού παράγοντα του βαρέως κλάσματος επιλέχθηκε η συσχέτιση των Lee-Kessler.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Το αποτέλεσμα των συστατικών φαίνεται στην **εικόνα 6.78**.

Component

Int. Coef.

Viscosity

Aqueous Phase

Comments

No. of components: 17

☐ Use temperature-dependent volume shifts

No.	Component	HC	Pc (atm)	Tc (K)	Acentric fact.	Mol. weight	Vol. shift	Z (Rackett)	Vc (l/mol)	Vc(viscosity)	Omega A	Omega B	SG	Tb (deg F)	P
1	N2	0	33.5	126.2	0.04	28.013	-0.128388336	0.2905	0.0895	0.0895	0.4572355289...	0.0777960739...	0.809	-320.35	41
2	CO2	3	72.8	304.2	0.225	44.01	-0.09434672	0.2736	0.094	0.094	0.4572355289...	0.0777960739...	0.818	-109.21	78
3	H2S	4	88.2	373.2	0.1	34.08	-0.11547776	0.2851	0.0985	0.0985	0.4572355289...	0.0777960739...	0.801	-76.63	80
4	CH4	1	45.4	190.6	0.008	16.043	-0.153860496	0.2876	0.099	0.099	0.4572355289...	0.0777960739...	0.3	-258.61	77
5	C2H6	1	48.2	305.4	0.098	30.07	-0.12401104	0.2789	0.148	0.148	0.4572355289...	0.0777960739...	0.356	-127.57	108
6	C3H8	1	41.9	369.8	0.152	44.097	-0.094161584	0.2763	0.203	0.203	0.4572355289...	0.0777960739...	0.507	-43.69	150
7	IC4	1	36	408.1	0.176	58.124	-0.064312128	0.275	0.263	0.263	0.4572355289...	0.0777960739...	0.563	10.67	181
8	NC4	1	37.5	425.2	0.193	58.124	-0.064312128	0.2728	0.255	0.255	0.4572355289...	0.0777960739...	0.584	31.19	189
9	IC5	1	33.4	460.4	0.227	72.151	-0.034462672	0.2716	0.306	0.306	0.4572355289...	0.0777960739...	0.625	82.13	225
10	NC5	1	33.3	469.6	0.251	72.151	-0.034462672	0.2685	0.304	0.304	0.4572355289...	0.0777960739...	0.631	96.89	231
11	FC6	1	32.46	507.5	0.27504	86	-0.004992	0.2712612671...	0.344	0.344	0.4572355289...	0.0777960739...	0.69	146.93	250
12	FC7	1	30.9700004935	543.2	0.308301	96	0.0174472131...	0.2664161136...	0.381	0.381	0.4572355289...	0.0777960739...	0.727	199.13	278
13	FC8	1	29.12	570.5	0.351327	107	0.0366873244...	0.2641170102...	0.421	0.421	0.4572355289...	0.0777960739...	0.749	242.33	309
14	FC9	1	26.94	598.5	0.390781	121	0.0580406429...	0.2622230655...	0.471	0.471	0.4572355289...	0.0777960739...	0.768	289.13	347
15	FC10	1	25.0100004935	622.1	0.443774	134	0.0754024616...	0.2596710585...	0.521	0.521	0.4572355289...	0.0777960739...	0.782	330.53	381
16	FC11	1	23.1700004935	643.6	0.477482	147	0.0908783767...	0.2565157139...	0.574	0.574	0.4572355289...	0.0777960739...	0.793	370.13	415
17	C12+	1	13.799995763	827.631186382	0.8045315720...	282.6	0.1929968066...	0.2339684014...	1.08597366916	1.08597366916	0.4572355289...	0.0777960739...	0.888	706.433541692	725

First Set

Reset to 1st Set

Delete Set

Calculate Volume Shift

Zero Volume Shift

Calculate Aqueous Solubility

Default Aqueous Solubility

No Aqueous Solubility

Apply Changes

Discard Changes

Εικόνα 6.78: Επιλογή συστατικών, για το ρευστό 5

Επίσης έγινε χρήση του συντελεστή διόρθωσης του γραμμομοριακού ϕ όγκου (Calculate Volume Shift), όπως φαίνεται στο κάτω μέρος στην **εικόνα 6.78** και στην αντίστοιχη στήλη 'Vol. Shift' ενεργοποιώντας τις τιμές του συντελεστή που αποδίδει το λογισμικό σε κάθε συστατικό.

Στην συνέχεια, στην ενότητα 'Composition', προστέθηκε η ποσοστιαία % mol συμμετοχή των συστατικών στο μίγμα, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.79**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Component	Primary	Secondary
N2	0.156	0.0
CO2	4.348	0.0
H2S	7.99	0.0
CH4	39.82	0.0
C2H6	4.976	0.0
C3H8	4.34	0.0
IC4	1.12	0.0
NC4	2.592	0.0
IC5	1.262	0.0
NC5	2.064	0.0
FC6	2.98	0.0
FC7	3.562	0.0
FC8	3.482	0.0
FC9	3.124	0.0
FC10	2.912	0.0
FC11	1.898	0.0
C12+	13.374	0.0
Sum	100	0

Normalize
Composition

Εικόνα 6.79: Προσθήκη ποσοστιαίας συμμετοχής των συστατικών στο μίγμα, για το ρευστό 5

Για την εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού στο σημείο κορεσμού από το λογισμικό, επιλέγεται το ‘Saturation Pressure’, εφόσον δηλωθεί η μετρούμενη πειραματικά θερμοκρασία ταμιευτήρα, $T=250$ °F. Επιπλέον προστέθηκε η εκτιμώμενη πίεσης κορεσμού, $P_b=3391$ psia ως αρχική εκτίμηση της ζητούμενη πίεσης κορεσμού, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.80**. Η εισαγωγή της πίεσης κορεσμού βοηθάει το λογισμικό ώστε να έχει σημείο αναφοράς για την ορθότερη εκτίμηση του σημείου κορεσμού και την πυκνότητα του ρευστού σε αυτή την πίεση.

Calculations **Feed/K values/Output level/Stability test level**

Comments

Temperature (deg F)

Saturation Pressure Estimate (psia)

☒ Improve saturation pressure estimate

Calculation option

☒ Bubble or Upper dew point

☐ Lower dew point

Property	Measurements	Weight
Saturation pressure (psia)		1.0
Liquid mass density (kg/m3)		1.0
Vapor mass density (kg/m3)		1.0
Liquid compressibility factor Z		1.0
Vapor compressibility factor Z		1.0
Liquid viscosity (cp)		1.0
Vapor viscosity (cp)		1.0

Εικόνα 6.80: Εκτίμηση της πίεσης κορεσμού και της πυκνότητας του ρευστού σε συνθήκες κορεσμού, για το ρευστό 5

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Με την επιλογή της εκτόνωσης δύο φάσεων, ‘Two-phase Flash’, εκτιμάται η πυκνότητα στις επιλεγμένες συνθήκες από τον χρήστη, δηλαδή στην συγκεκριμένη περίπτωση σε πίεση $P=14.7$ atm και θερμοκρασία $T=60$ °F, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.81**, προκειμένου να προσομοιωθεί η άμεση εκτόνωση του ρευστού του ταμιευτήρα σε συνθήκες επιφάνειας και να εκτιμηθεί η ακρίβεια προσδιορισμού της πυκνότητας του πετρελαίου σε sc.

The screenshot shows the 'Calculations' window with the 'Experimental' tab selected. The interface is divided into several sections for inputting data:

- Pressure Data:** Pressure (psia) is 14.7, Pressure step (psia) is 0, and No. of pressure steps is 1.
- Temperature Data:** Temperature (deg F) is 60, Temperature step (deg F) is 0, and No. of temperature steps is 1.
- Feed specification:** Feed is 'Mixed', Primary mole fraction is 1, Mole fraction step is 0, and No. of mole fraction steps is 1.
- K-Values:** K-values are 'Internal' and Phase Number is 1.
- Output level/Stability test level:** Output level is 1 and Stability test level is 1.

At the bottom, the 'Flash Type' is set to 'QNSSI/Newton'.

Εικόνα 6.81: Εκτίμηση της πυκνότητας του ρευστού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, για το ρευστό 5

Με τη χρήση της καρτέλας ‘Differential Liberation’ (διαφορική εκτόνωση), έγινε προσπάθεια εκτίμησης του συντελεστή μεταβολής όγκου του πετρελαίου, B_o , και του λόγου διαλυμένου αερίου προς πετρέλαιο, R_s . Στην καρτέλα προστέθηκαν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα και 16 σταδιακά βήματα πίεσης, με αρχική πίεση την πειραματική μετρούμενη πίεση κορεσμού στα 3391 psia και τελευταία την ατμοσφαιρική πίεση στα 14,7 psia, όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.82**. Τα βήματα των πιέσεων επιλέχθηκαν τυχαία επειδή δεν υπήρχαν δεδομένα από πειραματική διαφορική εκτόνωση, αλλά το πλήθος τους με τη σταδιακή μείωση της πίεσης θεωρείται επαρκές για ρευστά μέχρι μέσης πτητικότητας.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Pressure Levels Consistency Checks Feed/K values/Output level/Stability test level/Standard conditions

Comments

Temperature (deg F) ☐ Scale ROV and GOR to oil shrinkage and cum. gas released relative to bubble point

☒ Improve saturation pressure estimate

No. of pres. levels (the row No. 0 is reserved for sat. pres): 16

No.	Pressure (psia)	Oil FVF (rb/stb)	GOR (scf/stb)	Oil SG	Gas Z Factor	Gas FVF (rcf/scf)	Gas SG (Air = 1)	Oil Viscosity (cp)	Gas Viscosity (cp)
0	Weight	1	1	1	1	1	1	1	1
0	3391								
1	3000								
2	2500								
3	2000								
4	1500								
5	1000								
6	900								
7	800								
8	700								
9	600								
10	500								
11	400								
12	300								
13	200								
14	100								
15	50								
16	14.7								

Εικόνα 6.82: Εκτίμηση των B_o και R_s , για το ρευστό 5

Τα παραπάνω βήματα έδωσαν τα αποτελέσματα του **πίνακα 6.15**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Πίνακας 6.15: Σύγκριση και παράθεση εκτιμήσεων με χρήση του λογισμικού και των πειραματικών διαδικασιών, χωρίς τη χρήση tuning, για το ρευστό 5

	Πειραματικά εκτιμώμενες τιμές	Εκτιμώμενες τιμές με χρήση της Peng- Robinson	Απόκλιση τιμών Winprop από τις πειραματικές τιμές
P_b (πίεση κορεσμού, psia)	3391	3407	+0,5%
p_b (πυκνότητα στο σημείο κορεσμού, g/ml)	0,612	0,615	+0,5%
p_{sto} (πυκνότητα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, g/ml)	0,830	0,824	-0,7%
B_o (rb/stb)	1,941	1,997	+2,9%
R_s (scf/stb)	1516	1566	+3,3%

Τα πλήρη δεδομένα των εκτιμήσεων του λογισμικού φαίνονται στις **εικόνες 6.83, 6.84 και 6.85**.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```

Saturation pressure calculation
Equilibrium Properties at 3407.583 psia and 250.000 deg F
Peng-Robinson Equations of State

      mole percent
      -----
component      Feed      Phase01      Phase02

N2              0.15600    0.15600    0.34858
CO2             4.34800    4.34800    4.98205
H2S             7.99000    7.99000    6.41624
CH4            39.82000    39.82000    70.19712
C2H6            4.97600    4.97600    5.82476
C3H8            4.34000    4.34000    3.77712
IC4             1.12000    1.12000    0.79308
NC4             2.59200    2.59200    1.67694
IC5             1.26200    1.26200    0.65997
NC5             2.06400    2.06400    1.01732
FC6             2.98000    2.98000    1.13540
FC7             3.56200    3.56200    1.04470
FC8             3.48200    3.48200    0.80910
FC9             3.12400    3.12400    0.56425
FC10            2.91200    2.91200    0.40889
FC11            1.89800    1.89800    0.21382
C12+           13.37400    13.37400    0.13067

component      ln (fug, atm)      K-values w.r.t. phase 1
                                     -----
                                     Phase01/02      Phase02

N2              1.26885E-01      4.47526E-01      2.23451E+00
CO2             2.16664E+00      8.72733E-01      1.14583E+00
H2S             2.07091E+00      1.24528E+00      8.03034E-01
CH4             5.07067E+00      5.67260E-01      1.76286E+00
C2H6            2.05396E+00      8.54285E-01      1.17057E+00
C3H8            1.22442E+00      1.14902E+00      8.70304E-01
IC4             -6.30919E-01      1.41222E+00      7.08107E-01
NC4             1.48838E-02      1.54567E+00      6.46967E-01
IC5             -1.22043E+00      1.91222E+00      5.22952E-01
NC5             -8.65275E-01      2.02885E+00      4.92889E-01
FC6             -1.08720E+00      2.62464E+00      3.81005E-01
FC7             -1.50842E+00      3.40960E+00      2.93290E-01
FC8             -2.07311E+00      4.30353E+00      2.32368E-01
FC9             -2.78040E+00      5.53656E+00      1.80618E-01
FC10            -3.44708E+00      7.12172E+00      1.40416E-01
FC11            -4.41453E+00      8.87652E+00      1.12657E-01
C12+            -8.57192E+00      1.02350E+02      9.77037E-03

Z-factor      liquid      vapour
Molar vol, m3/kmol      0.12529      0.12529      0.12076
MW, g/mol      77.011      77.01      26.56
Ideal H, BTU/lbmol      14289.345      14289.35      6962.57
Enthalpy, BTU/lbmol      5303.042      5303.04      5098.54
Ideal Cp, BTU/lbmol-R      35.731      13.120
Cp, BTU/lbmol-R      44.881      18.317
Ideal S, BTU/lbmol-R      55.353      49.141
Entropy, BTU/lbmol-R      47.561      47.142
Density, lb/ft3      38.3713      13.7314
Viscosity, cp      0.1656      0.0267
IFT, dyne/cm      0.0000      0.8733
Phase volume %      100.0000      0.0000
Phase mole %      100.0000      0.0000

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Convergence status :
  Total iterations in phase equilibrium calculation      7
  Total iterations in phase stability test      57
  Residual sum of squares error      7.92015E-25
1

```

Εικόνα 6.83: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Saturation Pressure’, για το ρευστό 5

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

```

Multiphase flash calculation
2-Phase EOS Flash: QNSS Method

Equilibrium Properties at      14.700    psia and    60.000 deg F
Peng-Robinson Equations of State

```

component	mole percent		
	Feed	Phase01	Phase02
N2	0.15600	0.00041	0.23096
CO2	4.34800	0.13953	6.37571
H2S	7.99000	0.76628	11.47051
CH4	39.82000	0.27179	58.87501
C2H6	4.97600	0.20640	7.27408
C3H8	4.34000	0.69078	6.09826
IC4	1.12000	0.44478	1.44533
NC4	2.59200	1.40013	3.16626
IC5	1.26200	1.45736	1.16787
NC5	2.06400	2.83922	1.69049
FC6	2.98000	6.46757	1.29963
FC7	3.56200	9.68922	0.60980
FC8	3.48200	10.26032	0.21609
FC9	3.12400	9.48309	0.06008
FC10	2.91200	8.92183	0.01636
FC11	1.89800	5.82986	0.00356
C12+	13.37400	41.13141	0.00000

component	ln (fug, atm)	K-values w.r.t. phase 1	
		Phase01/02	Phase02
N2	-6.06810E+00	1.79018E-03	5.58604E+02
CO2	-2.75700E+00	2.18850E-02	4.56933E+01
H2S	-2.17275E+00	6.68046E-02	1.49690E+01
CH4	-5.30991E-01	4.61646E-03	2.16616E+02
C2H6	-2.62925E+00	2.83743E-02	3.52431E+01
C3H8	-2.81163E+00	1.13275E-01	8.82806E+00
IC4	-4.25625E+00	3.07739E-01	3.24951E+00
NC4	-3.47312E+00	4.42204E-01	2.26140E+00
IC5	-4.47550E+00	1.24787E+00	8.01363E-01
NC5	-4.10682E+00	1.67953E+00	5.95406E-01
FC6	-4.37438E+00	4.97648E+00	2.00945E-01
FC7	-5.13602E+00	1.58892E+01	6.29357E-02
FC8	-6.17832E+00	4.74826E+01	2.10603E-02
FC9	-7.46398E+00	1.57846E+02	6.33529E-03
FC10	-8.77063E+00	5.45399E+02	1.83352E-03
FC11	-1.03003E+01	1.63621E+03	6.11167E-04
C12+	-2.06626E+01	3.42982E+08	2.91561E-09

	liquid	vapour
Z-factor	0.0092	0.9939
Molar vol, m3/kmol	15.95738	23.54125
MW, g/mol	77.011	27.88
Ideal H, BTU/lbmol	8251.300	4718.62
Enthalpy, BTU/lbmol	-553.912	4700.33
Ideal Cp, BTU/lbmol-R	62.265	11.081
Cp, BTU/lbmol-R	79.014	11.134
Ideal S, BTU/lbmol-R	40.178	48.087
Entropy, BTU/lbmol-R	8.683	48.064
Density, lb/ft3	51.4316	0.0739
Viscosity, cp	1.1280	0.0105
IFT, dyne/cm	0.0000	23.6713
Phase volume %	0.4427	99.5573
Phase mole %	32.5153	67.4847

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Convergence status :
Total iterations in phase equilibrium calculation 4
Total iterations in phase split calculation 6
Residual sum of squares error 6.16722E-27

Εικόνα 6.84: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Two-phase Flash’, για το ρευστό 5

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Differential Liberation calculation

Summary of Differential Vaporization at 250.0 deg F
Initial feed is 1.000E+02 lbmol of fluid

component	feed, %												
N2	0.156												
CO2	4.348												
H2S	7.990												
CH4	39.820												
C2H6	4.976												
C3H8	4.340												
IC4	1.120												
NC4	2.592												
IC5	1.262												
NC5	2.064												
FC6	2.980												
FC7	3.562												
FC8	3.482												
FC9	3.124												
FC10	2.912												
FC11	1.898												
C12+	13.374												

pressure, psia	gas, mole	oil, litre	oil S.G.	oil FVF(1)	solution GOR (2)	deviation factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot. vol(4)	IFT dyne/cm	oil vis, cp	gas vis, cp
3407.58	0.0000	5683.1889	0.61465	1.99681	1566.47	0.8655	0.00510	0.9168	1.997	0.8733	0.1656	0.0267
3000.00	4927.5189	5334.8418	0.63078	1.87442	1336.18	0.8536	0.00571	0.8971	2.109	1.4265	0.1856	0.0239
2500.00	5154.7059	4972.8656	0.65024	1.74723	1095.27	0.8475	0.00680	0.8807	2.318	2.4379	0.2143	0.0210
2000.00	4464.9204	4659.4557	0.66970	1.63712	886.60	0.8508	0.00854	0.8748	2.671	3.9166	0.2491	0.0186
1500.00	3981.0456	4378.1567	0.68943	1.53828	700.55	0.8630	0.01155	0.8844	3.319	5.9600	0.2921	0.0168
1000.00	3680.8289	4113.3991	0.70986	1.44526	528.52	0.8841	0.01774	0.9235	4.725	8.6590	0.3464	0.0155
900.00	686.1213	4063.7282	0.71395	1.42781	496.46	0.8890	0.01982	0.9393	5.206	9.2744	0.3585	0.0153
800.00	684.8948	4013.7563	0.71809	1.41025	464.45	0.8942	0.02243	0.9593	5.813	9.9205	0.3713	0.0151
700.00	688.0669	3963.0565	0.72233	1.39243	432.29	0.8997	0.02579	0.9849	6.603	10.5999	0.3848	0.0149
600.00	697.7816	3910.9853	0.72668	1.37414	399.68	0.9056	0.03029	1.0183	7.669	11.3161	0.3992	0.0148
500.00	718.0792	3856.4873	0.73121	1.35499	366.12	0.9118	0.03660	1.0632	9.179	12.0754	0.4148	0.0146
400.00	757.4385	3797.6337	0.73604	1.33431	330.72	0.9184	0.04608	1.1260	11.476	12.8890	0.4318	0.0143
300.00	836.5221	3730.3232	0.74140	1.31066	291.62	0.9258	0.06193	1.2191	15.373	13.7812	0.4512	0.0141
200.00	1017.0112	3643.6814	0.74796	1.28022	244.09	0.9348	0.09380	1.3693	23.373	14.8133	0.4753	0.0136
100.00	1537.0149	3497.3619	0.75815	1.22881	172.26	0.9490	0.19045	1.6571	48.521	16.1854	0.5127	0.0126
50.00	1245.6179	3362.3030	0.76690	1.18136	114.04	0.9600	0.38531	2.0226	100.857	17.1562	0.5458	0.0114
14.70	2440.2065	3035.4469	0.78393	1.06652	0.00	0.9767	1.33339	2.8144	373.083	18.4772	0.6288	0.0096

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.5008
S.G. of residual oil at 60.0 deg F = 0.8361
API gravity of residual oil at 60.0 deg F = 37.7

(1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
(2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
(3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
(4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

Εικόνα 6.85: Στοιχεία από τη διαδικασία ‘Differential Liberation’, για το ρευστό 5

Όπως φαίνεται στον **πίνακα 6.15**, δεν χρειάζεται να γίνει ρύθμιση (tuning) της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson, αφού οι εκτιμήσεις του λογισμικού πλησιάζουν τις εκτιμήσεις των πειραματικών διαδικασιών με μεγάλη ακρίβεια.

Η εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (MMP) του ρευστού με καθαρό διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), γίνεται με τη χρήση του λογισμικού, με χρήση της επιλογής ‘Multiple Contacs’. Η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί σε αυτή τη διπλωματική εργασία είναι η ‘Cell to Cell Simulation’, η οποία θα καθορίσει μόνο αν υπάρχει vaporizing ή condensing gas drive και όχι συνδυασμό αυτών των δύο μηχανισμών. Οι άλλες δύο διαθέσιμες επιλογές του προγράμματος, ‘Tie Line method’ και ‘Multiple Mixing Cell Simulation method’, καθορίζουν την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας λόγω του συνδυασμένου μηχανισμού vaporizing/condensing gas drive.

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν στην εκτίμηση της MMP είναι:

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

1. Στην καρτέλα 'Conditions/Method' της επιλογής 'Multiple Contacs', όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.86**, τέθηκε η θερμοκρασία του ταμιευτήρα $T=250$ °F. Επιπλέον, στο 'Solvent increment ratio' τέθηκε η τιμή 0,01. Αυτό σημαίνει ότι σε κάθε βήμα, το μοριακό κλάσμα του εισπιεζόμενου αερίου προς το ρευστό του ταμιευτήρα θα αυξάνεται κατά 0,01. Δηλαδή, θα υπάρχουν 100 μίγματα εισπιεζόμενου αερίου και πετρελαίου.
2. Επιπρόσθετα, στο 'Equilibrium gas/original oil mixing ratio' τέθηκε η τιμή 0,1. Αυτό σημαίνει ότι, σε περίπτωση που βρεθεί το μίγμα σε διφασική περιοχή, τότε το λογισμικό θα αφαιρέσει την υγρή φάση και θα αναμίξει την αέρια φάση με φρέσκο πετρέλαιο, σε αναλογία 0,1 αέριο προς πετρέλαιο. Σε επόμενη στιγμή, πάλι θα αφαιρείται το πετρέλαιο και θα αναμιγνύεται το εναπομείναν αέριο με φρέσκο πετρέλαιο, πάλι με αναλογία 0,1. Αυτή η διαδικασία προσομοιάζει την vaporizing gas drive και γίνονται μέχρι πενήντα εκτονώσεις.
3. Αντίστοιχη διαδικασία συμβαίνει για την προσομοίωση του condensing gas drive. Δηλαδή, ξεκινώντας από ένα σημείο που βρίσκεται σε διφασική περιοχή, σε ένα τριμερές διάγραμμα (ternary diagram), αφαιρείται η αέρια φάση ενώ το εναπομείναν πετρέλαιο έρχεται σε επαφή με φρέσκο αέριο, σε αναλογία 0,1 αέριο προς πετρέλαιο και γίνονται μέχρι πενήντα εκτονώσεις.

Conditions/Method	Compositions	Feed/K values/Output level/Stability test level
Comments		
Temperature (deg F)	250	
Solvent increment ratio	0.01	
Equilibrium gas/original oil mixing ratio	0.1	
Pressure Data		
Pressure (psia)	500	
Pressure step(psia)	500	
No. of pressure steps	15	
MMP / MME calculation method selection		
<input checked="" type="radio"/> Cell to Cell Simulation		
<input type="radio"/> Semi-analytical (Key Tie Lines) Method		
<input type="radio"/> Multiple Mixing-Cell Method		

Εικόνα 6.86: Επιλογή συνθηκών για εκτίμηση MMP, για το ρευστό 5

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

4. Στην καρτέλα ‘Compositions’, έγινε ομαδοποίηση των συστατικών σε τρεις ομάδες, ελαφριά (Light: N₂, CH₄), ενδιάμεσα (Intermediate: CO₂, H₂S, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆) και βαριά (Heavy: C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂₊), όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.87**. Επιπλέον, έχει επιλεγεί ότι το εισπνεζόμενο αέριο θα είναι 100% καθαρό διοξείδιο του άνθρακα (CO₂).

Component	Primary gas	Make-up gas	Pseudo
Sum	1	0	
N2	0	0	1
CO2	1	0	2
H2S	0	0	2
CH4	0	0	1
C2H6	0	0	2
C3H8	0	0	2
IC4	0	0	2
NC4	0	0	2
IC5	0	0	2
NC5	0	0	2
FC6	0	0	2
FC7	0	0	3
FC8	0	0	3
FC9	0	0	3
FC10	0	0	3
FC11	0	0	3

Εικόνα 6.87: Ομαδοποίηση συστατικών, για το ρευστό 5

Επιτεύχθηκε αναμιξιμότητα των ρευστών στις πιέσεις που φαίνονται στο **πίνακα 6.16** και στην **εικόνα 6.88**.

Πίνακας 6.16: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 95LJA04

Τύπος αναμιξιμότητας	Πίεση αναμιξιμότητας (psia)
First contact miscibility	3775
Multiple contact miscibility (vaporizing gas drive)	3625

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Multiple contact calculations

SUMMARY OF MULTIPLE CONTACT MISCIBILITY
CALCULATIONS AT TEMPERATURE = 250.000 deg F

FIRST CONTACT MISCIBILITY ACHIEVED
AT PRESSURE 0.37750E+04 psia
MAKE UP GAS MOLE FRACTION = 0.00000E+00

MULTIPLE CONTACT MISCIBILITY ACHIEVED
AT PRESSURE = 0.36250E+04 psia
MAKE UP GAS MOLE FRACTION = 0.00000E+00
BY BACKWARD CONTACTS - CONDENSING GAS DRIVE

WinProp 2012.10
Total EOS calls without derivatives = 325024
Total EOS calls with derivatives = 124004
Total calculations performed = 14

Εικόνα 6.88: Αναμιξιμότητα για το ρευστό 5

6.4.6 Συνοπτικός πίνακας εφαρμογής της Peng-Robinson EOS

Πίνακας 6.17: MMP των ρευστών με χρήση της PR EOS

	Εκτιμήσεις MMP (psia)				
	Ρευστό 1	Ρευστό 2	Ρευστό 3	Ρευστό 4	Ρευστό 5
PR EOS First contact miscibility	4225	4150	4687	3605	3775
PR EOS Multiple contact miscibility	4000	3880	4327	3365	3625

6.5 Εφαρμογή των εμπειρικών συσχετίσεων

Από τις εμπειρικές συσχετίσεις που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 5, έχουν επιλεγεί αυτές που εκτιμούν την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με εισπίεση καθαρού CO₂ σε ταμιευτήρα πετρελαίου και έγινε η εκτίμηση της MMP για τα συγκεκριμένα πέντε ρευστά ταμιευτήρα του **πίνακα 6.1**.

6.5.1 Ρευστό 1

- Η συσχέτιση των Holm & Josendal έχει θερμοκρασιακό εύρος 88-240 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο βρίσκεται στους 293 °F.
- Η συσχέτιση του National Petroleum Council έχει θερμοκρασιακό εύρος 120-250 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο βρίσκεται στον 293 °F.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

- Η συσχέτιση του Cronquist έχει θερμοκρασιακό εύρος 71-248 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο βρίσκεται στους 293 °F.
- Η συσχέτιση του Lee εφαρμόστηκε για το ρευστό 1, παρά τα περιορισμένα δεδομένα για τα εύρη εφαρμογής της. Εκτιμήθηκε η $MMP=6095$ psi.
- Η συσχέτιση των Yellig & Metcalfe έχει θερμοκρασιακό εύρος 95-192 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο βρίσκεται στους 293 °F.
- Η συσχέτιση των Johnson & Pollin έχει θερμοκρασιακό εύρος 80-278 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο βρίσκεται στους 293 °F.
- Η συσχέτιση των Orr & Jensten έχει θερμοκρασιακό εύρος μικρότερο των 120 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο βρίσκεται στους 293 °F.
- Η συσχέτιση του Alston και των συνεργατών του έχει θερμοκρασιακό εύρος 90-243 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο βρίσκεται στους 293 °F.
- Η συσχέτιση του Glaso έχει θερμοκρασιακό εύρος 95-234 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο βρίσκεται στους 293 °F.
- Η συσχέτιση των Orr & Silva έχει θερμοκρασιακό εύρος 130-190 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο βρίσκεται στους 293 °F.
- Η συσχέτιση του Yuan και των συνεργατών του έχει εύρος μοριακού βάρους του κλάσματος $C7+$ $MW_{C7+}=140-245$ g/mol και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο έχει $MW_{C7+}=524$ g/mol.
- Η συσχέτιση των Emera & Sarma έχει θερμοκρασιακό εύρος 94-246 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο βρίσκεται στους 293 °F.
- Η συσχέτιση του Shokir έχει θερμοκρασιακό εύρος 90-245 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο βρίσκεται στους 293 °F.
- Η συσχέτιση του Li και των συνεργατών του έχει θερμοκρασιακό εύρος 151-240 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο βρίσκεται στους 293 °F.
- Η συσχέτιση του Zhang και των συνεργατών του έχει εύρος μοριακού βάρους για το κλάσμα $C7+$ $MW_{C7+}=130-403$ g/mol και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο έχει $MW_{C7+}=523,9$ g/mol.
- Η συσχέτιση του Valluri και των συνεργατών του έχει εύρος μοριακού βάρους για το κλάσμα $C5+$ $MW_{C5+}=128-301$ g/mol και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο έχει $MW_{C5+}=455,4$ g/mol.

6.5.2 Ρευστό 2

- Η συσχέτιση των Holm & Josendal έχει θερμοκρασιακό εύρος 88-240 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 2, το οποίο βρίσκεται στους 260 °F.
- Η συσχέτιση του National Petroleum Council έχει θερμοκρασιακό εύρος 120-250 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 2, το οποίο βρίσκεται στους 260 °F.
- Η συσχέτιση του Cronquist έχει θερμοκρασιακό εύρος 71-248 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 2, το οποίο βρίσκεται στους 260 °F.
- Η συσχέτιση του Lee εφαρμόστηκε για το ρευστό 2, παρά τα περιορισμένα δεδομένα για τα εύρη εφαρμογής της. Εκτιμήθηκε η $MMP=4946$ psia.
- Η συσχέτιση των Yellig & Metcalfe έχει θερμοκρασιακό εύρος 95-192 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 2, το οποίο βρίσκεται στους 260 °F.
- Η συσχέτιση των Johnson & Pollin εφαρμόζεται στο ρευστό 2. Το ρευστό 2 βρίσκεται στους 400 °K, με μοριακό βάρος του πετρελαίου $M=189$ g/mol και $^{\circ}API=39,6$. Το μοριακό βάρος του εισπνεζόμενου αερίου, CO_2 , είναι $M_{inj}=44$ g/mol, η κρίσιμη πίεση και θερμοκρασία του CO_2 είναι $P_{C,inj}=1071$ psia και $T_{C,inj}=304.2$ °K, αντίστοιχα. Η εκτίμηση της $MMP=2909$ psia.
- Η συσχέτιση των Orr & Jensten έχει θερμοκρασιακό εύρος μικρότερο των 120 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 2, το οποίο βρίσκεται στους 260 °F.
- Η συσχέτιση του Alston και των συνεργατών του έχει θερμοκρασιακό εύρος 90-243 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 2, το οποίο βρίσκεται στους 260 °F.
- Η συσχέτιση του Glaso έχει θερμοκρασιακό εύρος 95-234 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 2, το οποίο βρίσκεται στους 260 °F.
- Η συσχέτιση των Orr & Silva έχει θερμοκρασιακό εύρος 130-190 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 2, το οποίο βρίσκεται στους 260 °F.
- Η συσχέτιση του Yuan και των συνεργατών του έχει εύρος μοριακού βάρους του κλάσματος $C7+$ $MW_{C7+}=140-245$ g/mol και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 2, το οποίο έχει $MW_{C7+}=272$ g/mol.
- Η συσχέτιση των Emera & Sarma έχει θερμοκρασιακό εύρος 94-246 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 2, το οποίο βρίσκεται στους 260 °F.
- Η συσχέτιση του Shokir έχει θερμοκρασιακό εύρος 90-245 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 2, το οποίο βρίσκεται στους 260 °F.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

- Η συσχέτιση του Li και των συνεργατών του έχει θερμοκρασιακό εύρος 151-240 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 2, το οποίο βρίσκεται στους 260 °F.
- Η συσχέτιση του Zhang και των συνεργατών του εφαρμόζεται στο ρευστό 2. Το ρευστό 2 βρίσκεται στους 127 °C, έχει με μοριακό βάρος του κλάσματος C7+ $MW_{C7+}=272,5$ g/mol, $x_{VOL}=7,44\%$ και $x'_{MED}=17,506\%$. Η εκτίμηση της $MMP=3616$ psia.
- Η συσχέτιση του Valluri και των συνεργατών του εφαρμόζεται στο ρευστό 2. Το ρευστό 2 βρίσκεται στους 260 °F και με μοριακό βάρος του κλάσματος C5+ $MW_{C5+}=259,3$ g/mol. Η εκτίμηση της $MMP=4622$ psia.

6.5.3 Ρευστό 3

- Η συσχέτιση των Holm & Josendal δεν εφαρμόζεται στο ρευστό 3. Το ρευστό 3 είναι στους 227 °F, με $MW_{C5+}=280,8$ g/mol. Από τα **διαγράμματα 40 και 41** παρατηρείται ότι δεν υπάρχει ανάλογο σημείο.
- Η συσχέτιση του National Petroleum Council εφαρμόζεται για το ρευστό 3. Το ρευστό 3 βρίσκεται στους 227 °F και έχει °API=35,0. Από του **πίνακες 14 και 15**, η $MMP=1200+500=1700$ psi.
- Η συσχέτιση του Cronquist εφαρμόζεται στο ρευστό 3. Με δεδομένα $MW_{C5+}=280,8$ g/mol, $Vol=10,62\%$, $T_R=108$ °C, η $MMP=5303$ psi.
- Η συσχέτιση του Lee εφαρμόστηκε για το ρευστό 3, παρά τα περιορισμένα δεδομένα για τα εύρη εφαρμογής της. Εκτιμήθηκε η $MMP=3884$ psi.
- Η συσχέτιση των Yellig & Metcalfe έχει θερμοκρασιακό εύρος 95-192 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 3, το οποίο βρίσκεται στους 227 °F.
- Η συσχέτιση των Johnson & Pollin εφαρμόζεται στο ρευστό 3. Το ρευστό 3 βρίσκεται στους 381 °K, με μοριακό βάρος του πετρελαίου $M=198,1$ g/mol και °API=35. Το μοριακό βάρος του εισπνεζόμενου αερίου, CO₂, είναι $M_{inj}=44$ g/mol, η κρίσιμη πίεση και θερμοκρασία του CO₂ είναι $P_{C,inj}=1071$ psia και $T_{C,inj}=304.2$ °K, αντίστοιχα. Η εκτίμηση της $MMP=2493$ psia.
- Η συσχέτιση των Orr & Jensten έχει θερμοκρασιακό εύρος μικρότερο των 227 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 3, το οποίο βρίσκεται στους 293 °F.
- Η συσχέτιση του Alston και των συνεργατών του εφαρμόζεται στο ρευστό 3. Το ρευστό 3 βρίσκεται στους 227 °F, έχει μοριακό βάρος του κλάσματος C5+ $MW_{C5+}=280,8$ g/mol, $x_{vol}=10,62\%$, $x_{int}=9.28\%$. Η εκτίμηση της $MMP=6410$ psia.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

- Η συσχέτιση του Glaso εφαρμόζεται στο ρευστό 3. Το ρευστό 3 βρίσκεται στους 227 °F, έχει μοριακό βάρος του κλάσματος C7+ $MW_{C7+}=297,2$ g/mol και $F_R=15,98\%$. Η εκτίμηση της MMP=4152psia.
- Η συσχέτιση των Orr & Silva έχει θερμοκρασιακό εύρος 130-190 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 3, το οποίο βρίσκεται στους 227 °F.
- Η συσχέτιση του Yuan και των συνεργατών του έχει εύρος μοριακού βάρους του κλάσματος C7+ $MW_{C7+}=140-245$ g/mol και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 3, το οποίο έχει $MW_{C7+}=297$ g/mol.
- Η συσχέτιση των Emera & Sarma εφαρμόζεται στο ρευστό 3. Το ρευστό 3 βρίσκεται στους 108 °C, έχει μοριακό βάρος του κλάσματος C5+ $MW_{C5+}=280,8$ g/mol, το Volatiles=0,1062 και το Interm.=0,0928. Η εκτίμηση της MMP=6418 psia.
- Η συσχέτιση του Shokir εφαρμόζεται στο ρευστό 3. Το ρευστό 3 βρίσκεται στους 108 °C, με μοριακό βάρος του κλάσματος C5+ $MW_{C5+}=280,8$ g/mol, το Vol.=10,62% και Interm.=9,28. Η MMP=3475psia.
- Η συσχέτιση του Li και των συνεργατών του εφαρμόζεται στο ρευστό 3. Το ρευστό 3 βρίσκεται στους 108 °C, με μοριακό βάρος του κλάσματος C7+ $MW_{C7+}=297,2$ g/mol, $x_{VOL}=10,62\%$ και $x_{INT}=16,31\%$. Η εκτίμηση της MMP=3672 psia.
- Η συσχέτιση του Zhang και των συνεργατών του εφαρμόζεται στο ρευστό 3. Το ρευστό 3 βρίσκεται στους 108 °C, έχει με μοριακό βάρος του κλάσματος C7+ $MW_{C7+}=297,2$ g/mol, $x_{VOL}=10,62\%$ και $x'_{MED}=16,31\%$. Η εκτίμηση της MMP=3526 psia.
- Η συσχέτιση του Valluri και των συνεργατών του εφαρμόζεται στο ρευστό 3. Το ρευστό 3 βρίσκεται στους 227 °F και με μοριακό βάρος του κλάσματος C5+ $MW_{C5+}=280,8$ g/mol. Η εκτίμηση της MMP=4290 psia.

6.5.4 Ρευστό 4

- Η συσχέτιση των Holm & Josendal δεν εφαρμόζεται στο ρευστό 4. Το ρευστό 4 είναι στους 212 °F, με $MW_{C5+}=282,3$ g/mol. Από τα **διαγράμματα 40 και 41** παρατηρείται ότι δεν υπάρχει ανάλογο σημείο.
- Η συσχέτιση του National Petroleum Council εφαρμόζεται για το ρευστό 4. Το ρευστό 4 βρίσκεται στους 212 °F και έχει °API=34,6. Από του **πίνακες 14 και 15**, η MMP=1200+500=1700 psi.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

- Η συσχέτιση του Cronquist εφαρμόζεται στο ρευστό 4. Με δεδομένα $MW_{C5+}=282,3$ g/mol, $Vol=9,5\%$, $T_R=100$ °C, η $MMP=4941$ psi.
- Η συσχέτιση του Lee εφαρμόστηκε για το ρευστό 4, παρά τα περιορισμένα δεδομένα για τα εύρη εφαρμογής της. Εκτιμήθηκε η $MMP=3482$ psi.
- Η συσχέτιση των Yellig & Metcalfe έχει θερμοκρασιακό εύρος 95-192 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 4, το οποίο βρίσκεται στους 212 °F.
- Η συσχέτιση των Johnson & Pollin εφαρμόζεται στο ρευστό 4. Το ρευστό 4 βρίσκεται στους 373 °K, με μοριακό βάρος του πετρελαίου $M=223,6$ g/mol και $^{\circ}API=34,6$. Το μοριακό βάρος του εισπνεζόμενου αερίου, CO_2 , είναι $M_{inj}=44$ g/mol, η κρίσιμη πίεση και θερμοκρασία του CO_2 είναι $P_{C,inj}=1071$ psia και $T_{C,inj}=304,2$ °K, αντίστοιχα. Η εκτίμηση της $MMP=2421$ psia.
- Η συσχέτιση των Orr & Jensten έχει θερμοκρασιακό εύρος μικρότερο των 120 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 4, το οποίο βρίσκεται στους 212 °F.
- Η συσχέτιση του Alston και των συνεργατών του εφαρμόζεται στο ρευστό 4. Το ρευστό 4 βρίσκεται στους 212 °F, έχει μοριακό βάρος του κλάσματος $C5+$ $MW_{C5+}=282,3$ g/mol, $x_{vol}=9,50\%$, $x_{int}=4,23\%$. Η εκτίμηση της $MMP=6598$ psia.
- Η συσχέτιση του Glaso εφαρμόζεται στο ρευστό 4. Το ρευστό 4 βρίσκεται στους 212 °F, έχει μοριακό βάρος του κλάσματος $C7+$ $MW_{C7+}=295,3$ g/mol και $F_R=9,19\%$. Η εκτίμηση της $MMP=4664$ psia.
- Η συσχέτιση των Orr & Silva έχει θερμοκρασιακό εύρος 130-190 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 4, το οποίο βρίσκεται στους 212 °F.
- Η συσχέτιση του Yuan και των συνεργατών του έχει εύρος μοριακού βάρους του κλάσματος $C7+$ $MW_{C7+}=140-245$ g/mol και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 4, το οποίο έχει $MW_{C7+}=295$ g/mol.
- Η συσχέτιση των Emera & Sarma εφαρμόζεται στο ρευστό 4. Το ρευστό 4 βρίσκεται στους 100 °C, έχει μοριακό βάρος του κλάσματος $C5+$ $MW_{C5+}=282,3$ g/mol, το $Volatiles=0,095$ και το $Interm.=0,0423$. Η εκτίμηση της $MMP=14176$ psia.
- Η συσχέτιση του Shokir εφαρμόζεται στο ρευστό 4. Το ρευστό 4 βρίσκεται στους 100 °C, έχει μοριακό βάρος του κλάσματος $C5+$ $MW_{C5+}=282,3$ g/mol, το $Vol.=9,5\%$ και $Interm.=4,23$. Η $MMP=3160$ psia.
- Η συσχέτιση του Li και των συνεργατών του εφαρμόζεται στο ρευστό 4. Το ρευστό 4 βρίσκεται στους 100 °C, με μοριακό βάρος του κλάσματος $C7+$

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

$MW_{C7+}=295,3$ g/mol, $x_{VOL}=9,50\%$ και $x_{INT}=9,44\%$. Η εκτίμηση της $MMP=3570$ psia.

- Η συσχέτιση του Zhang και των συνεργατών του εφαρμόζεται στο ρευστό 4. Το ρευστό 4 βρίσκεται στους $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, έχει με μοριακό βάρος του κλάσματος $C7+$ $MW_{C7+}=295,3$ g/mol, $x_{VOL}=9,50\%$ και $x'_{MED}=9,44\%$. Η εκτίμηση της $MMP=3462$ psia.
- Η συσχέτιση του Valluri και των συνεργατών του εφαρμόζεται στο ρευστό 4. Το ρευστό 4 βρίσκεται στους $260\text{ }^{\circ}\text{F}$ και με μοριακό βάρος του κλάσματος $C5+$ $MW_{C5+}=282,3$ g/mol. Η εκτίμηση της $MMP=4026$ psia.

6.5.5 Ρευστό 5

- Η συσχέτιση των Holm & Josendal δεν εφαρμόζεται στο ρευστό 5. Το ρευστό 5 είναι στους $250\text{ }^{\circ}\text{F}$, με $MW_{C5+}=470,4$ g/mol. Από τα **διαγράμματα 40** και **41** παρατηρείται ότι δεν υπάρχει ανάλογο σημείο.
- Η συσχέτιση του National Petroleum Council εφαρμόζεται για το ρευστό 5. Το ρευστό 5 βρίσκεται στους $250\text{ }^{\circ}\text{F}$ και έχει $^{\circ}\text{API}=39,0$. Από του **πίνακες 14** και **15**, η $MMP=1200+500=1700$ psi.
- Η συσχέτιση του Cronquist έχει θερμοκρασιακό εύρος $71-248\text{ }^{\circ}\text{F}$ και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 5, το οποίο βρίσκεται στους $250\text{ }^{\circ}\text{F}$.
- Η συσχέτιση του Lee εφαρμόστηκε για το ρευστό 5, παρά τα περιορισμένα δεδομένα για τα εύρη εφαρμογής της. Εκτιμήθηκε η $MMP=4594$ psi.
- Η συσχέτιση των Yellig & Metcalfe έχει θερμοκρασιακό εύρος $95-192\text{ }^{\circ}\text{F}$ και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 5, το οποίο βρίσκεται στους $250\text{ }^{\circ}\text{F}$.
- Η συσχέτιση των Johnson & Pollin εφαρμόζεται στο ρευστό 5. Το ρευστό 5 βρίσκεται στους $394\text{ }^{\circ}\text{K}$, με μοριακό βάρος του πετρελαίου $M=77$ g/mol και $^{\circ}\text{API}=39$. Το μοριακό βάρος του εισπνεζόμενου αερίου, CO_2 , είναι $M_{inj}=44$ g/mol, η κρίσιμη πίεση και θερμοκρασία του CO_2 είναι $P_{C,inj}=1071$ psia και $T_{C,inj}=304,2\text{ }^{\circ}\text{K}$, αντίστοιχα. Η εκτίμηση της $MMP=1466$ psia.
- Η συσχέτιση των Orr & Jensten έχει θερμοκρασιακό εύρος μικρότερο των $120\text{ }^{\circ}\text{F}$ και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 5, το οποίο βρίσκεται στους $250\text{ }^{\circ}\text{F}$.
- Η συσχέτιση του Alston και των συνεργατών του έχει θερμοκρασιακό εύρος $90-243\text{ }^{\circ}\text{F}$ και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 5, το οποίο βρίσκεται στους $250\text{ }^{\circ}\text{F}$.

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

- Η συσχέτιση του Glaso έχει θερμοκρασιακό εύρος 95-234 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 5, το οποίο βρίσκεται στους 250 °F.
- Η συσχέτιση των Orr & Silva έχει θερμοκρασιακό εύρος 130-190 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 1, το οποίο βρίσκεται στους 250 °F.
- Η συσχέτιση του Yuan και των συνεργατών του έχει εύρος μοριακού βάρους του κλάσματος $C7+$ $MW_{C7+}=140-245$ g/mol και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 5, το οποίο έχει $MW_{C7+}=557$ g/mol.
- Η συσχέτιση των Emera & Sarma έχει θερμοκρασιακό εύρος 94-246 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 5, το οποίο βρίσκεται στους 250 °F.
- Η συσχέτιση του Shokir έχει θερμοκρασιακό εύρος 90-245 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 5, το οποίο βρίσκεται στους 250 °F.
- Η συσχέτιση του Li και των συνεργατών του έχει θερμοκρασιακό εύρος 151-240 °F και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 5, το οποίο βρίσκεται στους 250 °F.
- Η συσχέτιση του Zhang και των συνεργατών του έχει εύρος μοριακού βάρους για το κλάσμα $C7+$ $MW_{C7+}=130-403$ g/mol και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 5, το οποίο έχει $MW_{C7+}=557,5$ g/mol.
- Η συσχέτιση του Valluri και των συνεργατών του έχει εύρος μοριακού βάρους για το κλάσμα $C5+$ $MW_{C5+}=128-301$ g/mol και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο ρευστό 5, το οποίο έχει $MW_{C5+}=470,4$ g/mol.

6.5.6 Συνοπτικός πίνακας εφαρμογής εμπειρικών συσχετίσεων

Πίνακας 6.18: MMP των ρευστών με χρήση των εμπειρικών συσχετίσεων

Συσχέτιση	Εκτιμήσεις MMP (psia) με χρήση των συσχετίσεων				
	Ρευστό 1	Ρευστό 2	Ρευστό 3	Ρευστό 4	Ρευστό 5
Holm & Josendal	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται
National Petroleum Council	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	1700	1700	1700
Cronquist	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	5303	4941	Δεν εφαρμόζεται
Lee	6095	4946	3884	3482	4594
Yellig & Metcalfe	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται
Johnson & Pollin	Δεν εφαρμόζεται	2909	2493	2421	1466
Orr & Jensten	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται
Alston et al	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	6412	6599	Δεν εφαρμόζεται
Glaso	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	4152	4664	Δεν εφαρμόζεται
Orr & Silva	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται
Yuan et al	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται
Emera & Sarma	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	6418	14176	Δεν εφαρμόζεται
Shokir	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	3475	3160	Δεν εφαρμόζεται

6. Εφαρμογή καταστατικών εξισώσεων και εμπειρικών συσχετίσεων

Li et al	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	3672	3570	Δεν εφαρμόζεται
Zhang et al	Δεν εφαρμόζεται	3616	3526	3463	Δεν εφαρμόζεται
Valluri et al	Δεν εφαρμόζεται	4622	4290	4026	Δεν εφαρμόζεται

Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα

7.1 Γενική αξιολόγηση διαθέσιμων μεθόδων προσδιορισμού της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (MMP)

Για την επαύξηση της απόληψης πετρελαίου με αναμιξιμότητα μέσω εισπίεσης αερίου απαιτείται η εκτίμηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (MMP). Μεταξύ των τριών μεθόδων εκτίμησης της MMP, πειραματική, χρήση καταστατικής εξίσωσης, χρήση συσχετίσεων, η πιο ακριβής είναι η εκτίμηση μέσω εργαστηριακών-πειραματικών διαδικασιών υπό την προϋπόθεση βεβαίως ότι τα πειράματα πραγματοποιούνται σύμφωνα με τις σχετικές προδιαγραφές.

Η πειραματική διαδικασία cell-to-cell (forward/backward contact experiment) όπως αναφέρεται στην παράγραφο 3.3 είναι η ακριβέστερη πειραματική μέθοδος καθώς προσομοιάζει πλήρως τις εναλλαγές συστατικών μεταξύ των αναμειγνυόμενων ρευστών. Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να επιτύχει αναμιξιμότητα με οποιονδήποτε από τους τρεις τρόπους (αναμιξιμότητα πρώτης επαφής, αναμιξιμότητα με εμπρόσθιες ή οπίσθιες επαφές), αλλά είναι η πιο δαπανηρή. Η πειραματική διαδικασία slim tube αποτελεί ίσως τη χρυσή τομή για την εκτίμηση της MMP στο εργαστήριο, η οποία χρησιμοποιείται σχεδόν πάντα στις επιστημονικές δημοσιεύσεις και αποτελεί ένα βασικό μέτρο σύγκρισης. Το βασικό της μειονέκτημα είναι ότι δεν έχει καθιερωθεί καθολικά αποδεκτή πειραματική διάταξη με αποτέλεσμα να δίνονται διαφορετικές εκτιμήσεις για το ίδιο μίγμα πετρελαίου και αερίου από διαφορετικούς ερευνητές. Η πειραματική διαδικασία rising bubble είναι μια σχετικά φτηνή και γρήγορη μέθοδος εκτίμησης της MMP, αλλά δεν την αποδέχονται όλοι.

Αμέσως μετά στην κατάταξη με χαμηλότερη ακρίβεια ακολουθούν οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις, οι οποίες παρόλο που διέπονται από αυστηρή θερμοδυναμική θεωρία, είναι ημι-εμπειρικές σχέσεις και παράλληλα υπόκεινται σε ρύθμιση, η οποία αλλοιώνει τη θερμοδυναμική βάση προς όφελος της ακριβούς εκτίμησης. Η ρύθμιση γίνεται ως προς κλασικά PVT δεδομένα και όχι τιμές MMP με αποτέλεσμα να μην είναι απόλυτα εγγυημένες οι προβλέψεις ακόμη και ενός ρυθμισμένου μοντέλου EOS όταν εμπλέκονται ξένα συστατικά όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και υδρόθειο (H_2S).

Στο τέλος της κατάταξης, ακολουθούν οι εμπειρικές σχέσεις, η κάθε μια εξ' αυτών έχει δημιουργηθεί βασισμένη σε περιορισμένα ρευστά ταμειυτήρα, στις εκάστοτε

συνθήκες και με τα εκάστοτε εισπιεζόμενα αέρια και για το λόγο αυτό δεν επιτρέπουν την καθολική τους εφαρμογή σε ρευστά ταμιευτήρα ανά περιοχή άρα και σύσταση, όσο και την ακριβή εκτίμηση της MMP.

7.2 Αξιολόγηση καταστατικών εξισώσεων σε πραγματικά ρευστά

Για τη μελέτη και τη σύγκριση της παρεχόμενης ακρίβειας των υπολογιστικών μεθόδων, EOS και correlations, στην παρούσα διπλωματική εργασία έχουν χρησιμοποιηθεί πέντε πραγματικά ρευστά ταμιευτήρα, με εισπιεζόμενο αέριο, το διοξείδιο του άνθρακα.

Η εφαρμογή των καταστατικών εξισώσεων έγινε στο λογισμικό WinProp, της σουίτας CMG. Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί η καταστατική εξίσωση για τον προσδιορισμό της MMP έχει προηγηθεί ρύθμιση επί των ιδιοτήτων (P_c , T_c , ω και volume shift) του κλάσματος C_{12+} στο σημείο φυσαλίδας με δεδομένα από διαφορική εκτόνωση (DL-differential liberation) και όχι από άλλες πειραματικές εκτιμήσεις της MMP, γιατί δεν ήταν διαθέσιμες.

Οι εκτιμώμενες τιμές της MMP των πέντε ρευστών είναι λογικές, εντός των αναμενόμενων ορίων 3,000-5,000 psia για συνήθεις εφαρμογές εισπίεσης CO_2 . Το λογισμικό είναι άρτια επιστημονικά δομημένο ώστε οι τιμές των εκτιμήσεων της MMP μέσω πολλαπλών επαφών να είναι μικρότερες από αυτές με πρώτη επαφή και επιπλέον είναι ικανό να διαχωρίζει την αναμιξιμότητα εμπρόσθιας και οπίσθιας επαφής (forward και backward contact). Για τα ρευστά 1 και 5 εκτιμήθηκε ότι η αναμιξιμότητα επιτυγχάνεται μέσω οπίσθιων επαφών, ενώ για τα 2, 3 και 4 μέσω εμπρόσθιων επαφών.

7.3 Αξιολόγηση συσχετίσεων σε πραγματικά ρευστά

Η πιο απλή συσχέτιση είναι αυτή του National Petroleum Council η οποία, ωστόσο, είναι συμβατή με τρία μόνο από τα διαθέσιμα ρευστά. Οι παράμετροι που χρησιμοποιεί είναι το API και η θερμοκρασία του ταμιευτήρα οι τιμές των οποίων είναι ομαδοποιημένες σε τρεις πολύ μεγάλες κλάσεις και για το λόγο αυτό χάνεται αρκετή πληροφορία με συνέπεια την ανακριβή πρόρρηση της MMP. Επίσης, η μέθοδος δε λαμβάνει καθόλου υπόψη τα μεσαία συστατικά του ρευστού του ταμιευτήρα και καταλήγει να εκτιμά την ίδια τιμή $MMP=1700$ psia και στα τρία ρευστά που είναι εφαρμόσιμη. Λόγω της πολύ γενικής εκτίμησης που παρέχει και λόγω του ότι οι εκτιμήσεις της MMP είναι πολύ διαφορετικές από όλες τις εκτιμήσεις

των υπόλοιπων μεθόδων για τα ίδια ρευστά, θεωρείται ότι η συσχέτιση του National Petroleum Council μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για ένα στοιχειώδη και προκαταρκτικό έλεγχο και δεν λαμβάνεται υπόψη περαιτέρω.

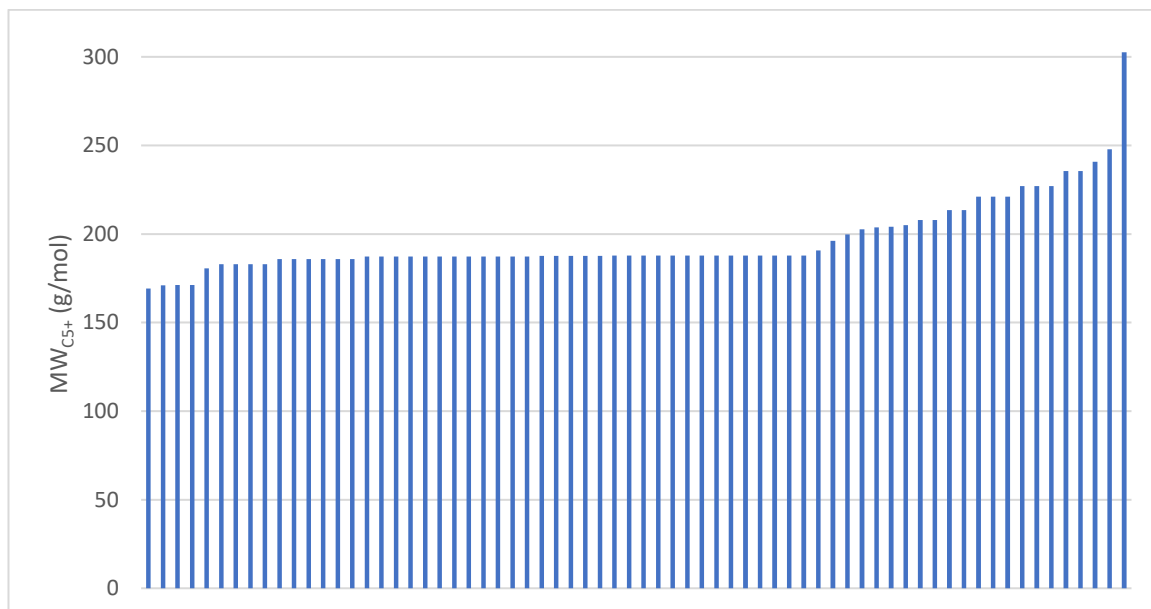
Η συσχέτιση του Cronquist έχει άνω όριο εφαρμογής στην εκτίμηση της MMP ίση με 5003 psia και για το λόγο αυτό απορρίπτεται η εφαρμογή της στο ρευστό 3 όπου προβλέπει πίεση αναμιξιμότητας ίση προς 5303psia.

Σε ότι αφορά τη συσχέτιση του Lee δεν αναφέρονται επαρκή στοιχεία σχετικά με το πεδίο εφαρμογής της. Η μαθηματική σχέση είναι πολύ απλή με μόνη παράμετρο τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα, με αποτέλεσμα όσο μεγαλώνει η θερμοκρασία να μεγαλώνει η MMP όπως άλλωστε αναμένεται θερμοδυναμικά. Για το λόγο αυτό, η εκτίμηση για το ρευστό 1 είναι ιδιαίτερα υψηλή και πιστεύεται ότι η συγκεκριμένη συσχέτιση δεν είναι εφαρμόσιμη σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας.

Η συσχέτιση των Johnson και Pollin φαίνεται να υποεκτιμά την MMP. Σύμφωνα με τον Mogensen et al (Mogensen et al, 2009), στην εργασία του για την έρευνα της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας για εισπίεση αερίου με στόχο την επαύξηση την απόληψης πετρελαίου στο πεδίο Al Shaheen, η πρόρρηση της MMP μέσω της συσχέτισης των Johnson και Pollin φαίνεται να υποεκτιμάται με μέση απόλυτη απόκλιση 26,4%. Επιπλέον, ο Mogensen et al παρατήρησε το παράδοξο ότι καθώς αυξάνεται το API τόσο μεγαλώνει η εκτιμώμενη MMP, δηλαδή το αντίστροφο που αναμένεται με βάση θερμοδυναμικά κριτήρια. Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις της παρούσας διπλωματικής εργασίας και τον Mogensen, η συσχέτιση αυτή δεν είναι αρκετά αξιόπιστη.

Η συσχέτιση των Alston και των συνεργατών του σύμφωνα με τα όρια εφαρμογής της, δηλαδή $T_{res}=90-243\text{ }^{\circ}\text{F}$ και $MW_{C5+}=169-302\text{ g/mol}$, εφαρμόζεται μόνο στα ρευστά 3 και 4. Φαίνεται, όμως, πως υπερεκτιμά την MMP στα συγκεκριμένα ρευστά. Παρατηρώντας τα 68 ρευστά με τα οποία ανέπτυξαν τη συσχέτιση, φαίνεται ότι το μοριακό βάρος του κλάσματος $C5+$ των 67 ρευστών κυμαίνεται στο εύρος 169-248 g/mol και μόνο σε ένα ρευστό το μοριακό βάρος είναι 302,5 g/mol, όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 7.1**. Αυτό το άλμα στα μοριακά βάρη και η γενίκευση που φαίνεται ότι έκαναν οι δημιουργοί της συσχέτισης, πιθανόν να οδηγεί σε σφάλματα στην εκτίμηση της MMP όταν το MW_{C5+} είναι μεγαλύτερο από 248 g/mol, ενώ όταν το μοριακό

βάρος του κλάσματος C5+ είναι στα όρια των 67 ρευστών, δηλαδή 169-248 g/mol, φαίνεται ότι οι εκτιμήσεις κυμαίνονται σε λογικά περιθώρια.



Διάγραμμα 7.1: Μοριακά βάρη του κλάσματος C5+ των ρευστών στα οποία βασίστηκε η ανάπτυξη της συσχέτισης οι Alston et al (κάθε τελεία είναι και ένα από τα 68 ρευστά)

Η συσχέτιση των Emera και Sarma φαίνεται ότι υπερεκτιμά την MMP στα ρευστά 3 και 4. Από τη μαθηματική σχέση της έκφρασης προκύπτει ότι η εκτίμηση της MMP αυξάνεται αρκετά όταν το ποσοστό των ενδιάμεσων συστατικών (C₂-C₄, CO₂, H₂S) είναι μικρότερο από το ποσοστό των ελαφριών συστατικών (C₁, N₂) στο πετρέλαιο. Όταν η διαφορά μεγαλώνει τότε η εκτίμηση του MMP αυξάνεται. Για το λόγο αυτό, το MMP του ρευστού 4 εκτιμάται στην εξωφρενικά υψηλή τιμή των 14176 psia. Όταν το ποσοστό των ενδιάμεσων είναι μεγαλύτερο από το ποσοστό των ελαφριών συστατικών, τότε οι εκτιμήσεις κυμαίνονται σε λογικά όρια.

Οι συσχετίσεις των Lee, Glaso, Shokir, Li et al, Zhang et al και Valluri et al έχουν εφαρμογή στα ρευστά που παρουσιάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία, όπως φαίνονται στον **πίνακα 7.1** και είναι οι πιο αξιόπιστες. Οι εκτιμήσεις των MMP είναι αρκετά κοντά σε αυτές που εκτιμήθηκαν μέσω της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson, παρά την αβεβαιότητα της τελευταίας καθώς η ρύθμισή της έγινε επί των ιδιοτήτων του κλάσματος C₁₂₊ στο σημείο κορεσμού με πειραματικά δεδομένα

7. Συμπεράσματα

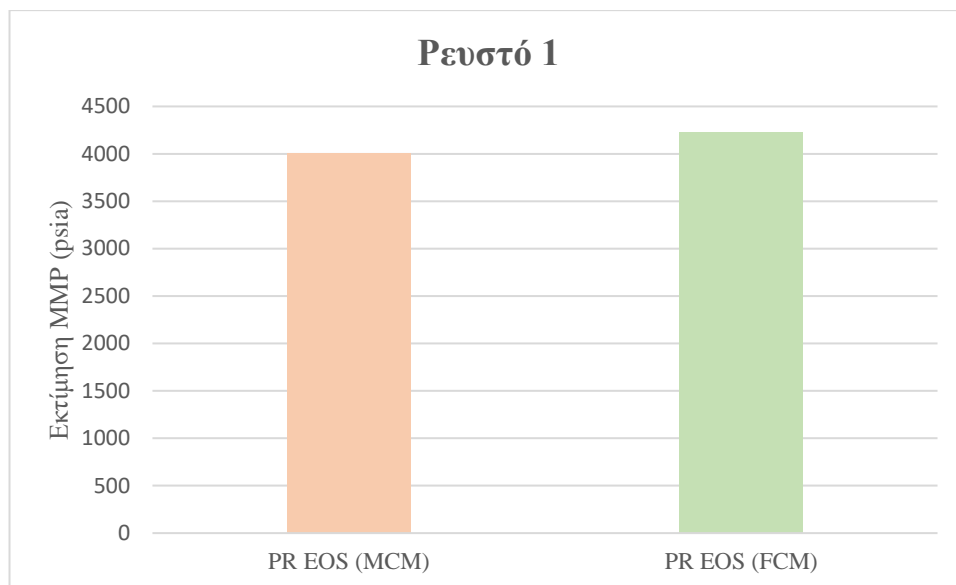
από διαφορετική εκτόνωση εφόσον δεν υπήρχαν δεδομένα από πειραματικές διαδικασίες MMP.

Πίνακας 7.1: Σύνοψη εκτιμήσεων της MMP

		Εκτιμήσεις MMP (psia)				
		Ρευστό	Ρευστό	Ρευστό	Ρευστό	Ρευστό
		1	2	3	4	5
Εμπειρικές Συσχετίσεις	PR EOS First Contact Miscibility (FCM)	4225	4150	4987	3605	3775
	PR EOS Multiple Contact Miscibility (MCM)	4000	3880	4327	3365	3625
	Cronquist	-	-	-	4941	-
	Lee	-	4946	3884	3482	4594
	Glaser	-	-	4152	4664	-
	Shokir	-	-	3475	3160	-
	Li et al	-	-	3672	3570	-
	Zhang et al	-	3616	3526	3463	-
	Valluri et al	-	4622	4290	4026	-

Ακολουθούν τα **διαγράμματα 7.2** έως **7.6** για κάθε ένα από τα πέντε ρευστά με τις εκτιμήσεις της MMP και οι **πίνακες 7.2** έως **7.6**, οι οποίοι δίνουν στατιστικά στοιχεία για τις εκτιμώμενες MMP του κάθε ρευστού. Παρατηρείται ότι για όλα τα ρευστά, οι εκτιμήσεις από την εφαρμογή της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson (PR EOS) και τη χρήση των εμπειρικών συσχετίσεων είναι πολύ συμβατά, ενώ οι τιμές των MMP ανά ρευστό αποτελούν, σχεδόν, ομοιογενή πληθυσμό.

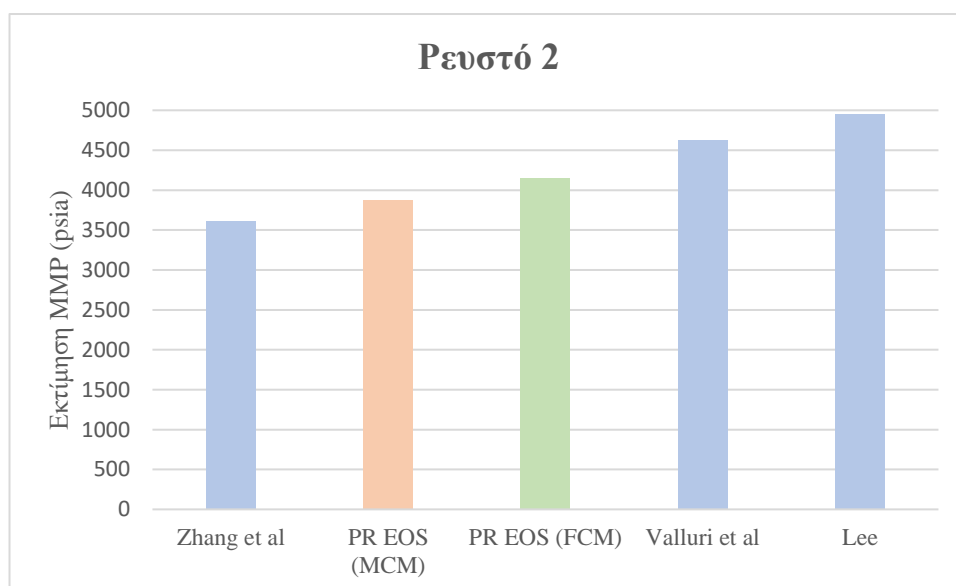
7. Συμπεράσματα



Διάγραμμα 7.2: Εκτιμήσεις MMP για το ρευστό 1

Πίνακας 7.2: Min, max και μέτρα διασποράς ρευστού 1

Ρευστό 1	
min (psia)	4000
max (psia)	4225
αριθμητικός μέσος (psia)	4113
τυπική απόκλιση (psia)	113
(CV) συντελεστής μεταβλητότητας	3%

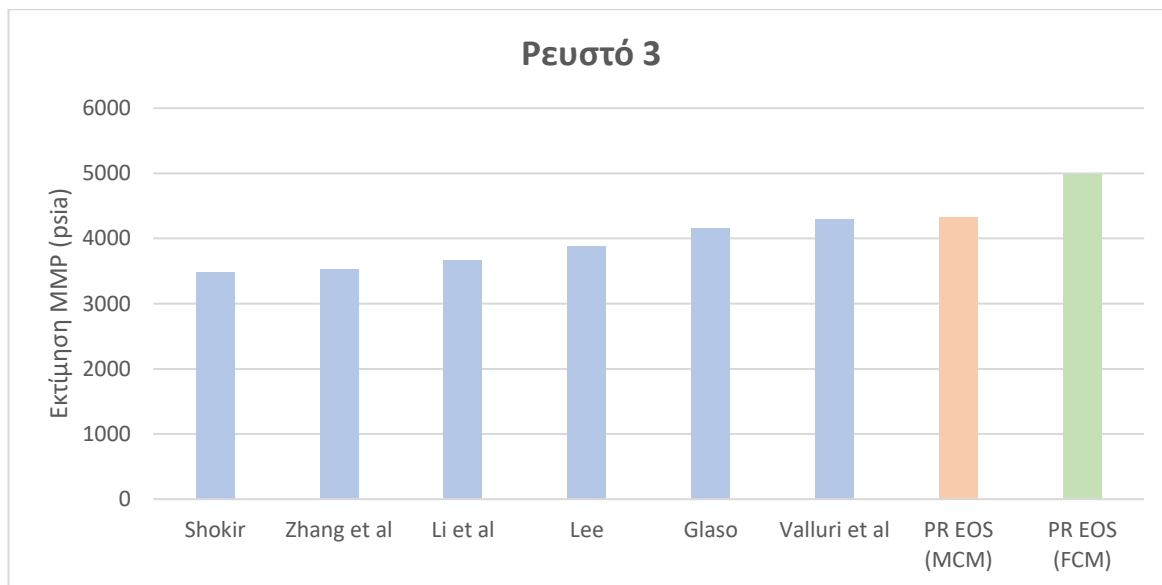


Διάγραμμα 7.3: Εκτιμήσεις MMP για το ρευστό 2

7. Συμπεράσματα

Πίνακας 7.3: Min, max και μέτρα διασποράς ρευστού 2

Ρευστό 2	
min (psia)	3616
max (psia)	4946
αριθμητικός μέσος (psia)	4243
τυπική απόκλιση (psia)	484
(CV) συντελεστής μεταβλητότητας	11%

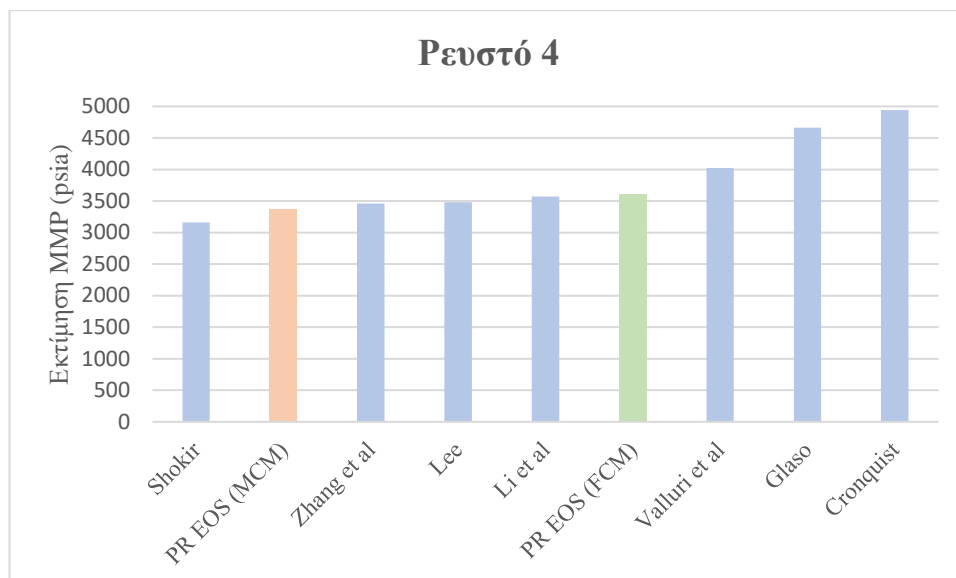


Διάγραμμα 7.4: Εκτιμήσεις MMP για το ρευστό 3

Πίνακας 7.4: Min, max και μέτρα διασποράς ρευστού 3

min (psia)	3475
max (psia)	4987
αριθμητικός μέσος (psia)	4039
τυπική απόκλιση (psia)	474
(CV) συντελεστής μεταβλητότητας	12

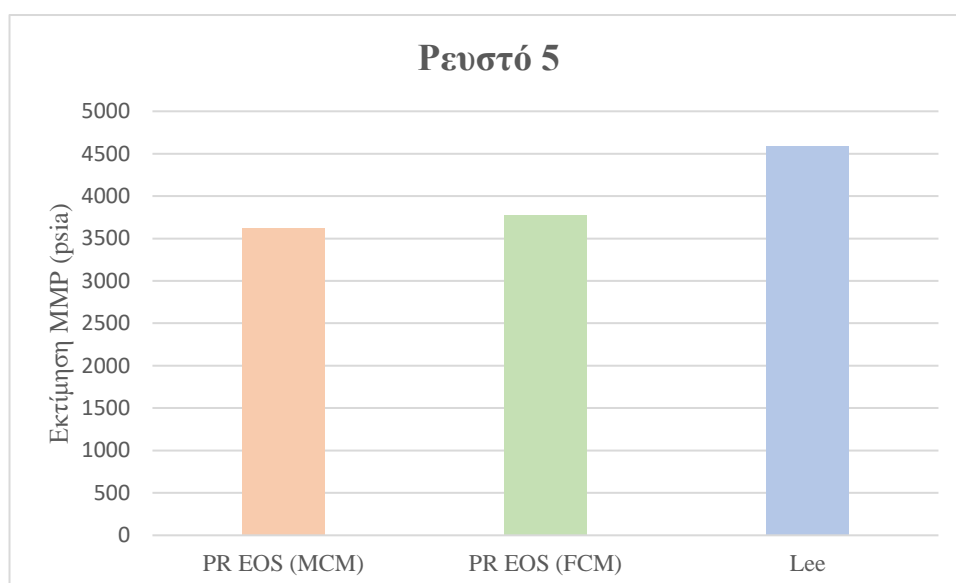
7. Συμπεράσματα



Διάγραμμα 7.5: Εκτιμήσεις MMP για το ρευστό 4

Πίνακας 7.5: Min, max και μέτρα διασποράς ρευστού 4

Ρευστό 4	
min (psia)	3160
max (psia)	4941
αριθμητικός μέσος (psia)	3808
τυπική απόκλιση (psia)	578
(CV) συντελεστής μεταβλητότητας	15%



Διάγραμμα 7.6: Εκτιμήσεις MMP για το ρευστό 5

7. Συμπεράσματα

Πίνακας 7.6: Min, max και μέτρα διασποράς ρευστού 5

Ρευστό 5	
min (psia)	3625
max (psia)	4594
αριθμητικός μέσος (psia)	3998
τυπική απόκλιση (psia)	426
(CV) συντελεστής μεταβλητότητας	11%

Βιβλιογραφία

- Σταματάκη Σ., Αυλωνίτης Γ., 2004, Μηχανική των πετρελαίων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- Green D.W., Wilhite G. P., 1998, Enhanced oil recovery. Society of petroleum engineers, Texas
- Whitson C. H., Brulé M.R., 2000, Phase behavior. Society of petroleum engineers, Texas
- Ahmed T., 2016, Equations of state and PVT analysis. Gulf professional publishing, Cambridge, USA
- Pedersen K. S., Christensen P. L., 2007, Phase behavior of petroleum reservoir fluids. CRC press, Florida
- Danesh A., 1998, PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids. Elsevier, Amsterdam
- Saini D., 2019, CO₂-reservoir oil miscibility, experimental and non-experimental characterization and determination approaches. Springer, USA
- Haynes H. J., Thrasher L. W., Katz M. L., Eck T. R., 1976, An analysis of the potential for enhanced oil recovery from known fields in the United States--1976 to 2000. National Petroleum Council, USA
- Elsharkawy A. M., Suez C. U., Poettmann F. H., Christiansen R. L., 1992. Measuring minimum miscibility pressure: slim-tube or rising-bubble method?. SPE, 107-116
- Alston R. B., Kokolis G. P., James C. F., 1985, CO₂ minimum miscibility pressure: a correlation for impure CO₂ streams and live oil systems. SPE J., Vol 4, 268-274
- Benham A. L., Dowden W. E., Kunzman W. J., 1960, Miscible fluid displacement-prediction of miscibility. SPE, Vol 219, 229-237
- Holm L. W., Josendal V. A., 1974, Mechanisms of oil displacement by carbon dioxide. JPT, 1427-1438
- Eakin B. E., Mitch F. J., 1988, Measurement and correlation of miscibility pressures of reservoir oils. SPE, 75-81
- Johnson J. P., Pollin J. S., 1981, Measurement and correlation of CO₂ miscibility pressures. SPE, 269-281
- Firoozabadi A., Aziz K., 1986, Analysis and correlation of nitrogen and lean-gas miscibility pressure. SPE, 575-582
- Hudgins D. A., Liave F. M., Chung F. T. H., 1990, Nitrogen miscible displacement of light crude oil: a laboratory study. SPE, 100-106

- Emera M. K., Sarma H. K., 2005, Use a genetic algorithm to estimate CO₂-oil minimum miscibility pressure-a key parameter in design of CO₂ miscible flood. J. Pet. Sci. Eng., Vol 46, 37-52
- Emera M. K., Sarma H. K., 2007, Genetic algorithm (GA)-based correlations offer more reliable prediction of minimum miscibility pressure (MMP) between oil and CO₂ or flue gas. 19-25
- Glaso O., 1985, Generalized minimum miscibility pressure correlation. SPE, Vol 12, 927-934
- Li H., Jishun Q., Yang D., 2012. An improved CO₂-oil minimum miscibility pressure correlation for live and dead crude oils. Ind. Eng. Chem. Res. 51, 3516-3523
- Orr F. M. J., Silva M. K., 1987, Effect of oil composition on minimum miscibility pressure-part 2: correlation. SPE, 479-491
- Mogensen K., Hood P., Lindeloff N., Frank S., 2009, Minimum miscibility pressure investigations for a gas injection EOR project in Al Shaheen field, offshore Qatar. SPE, 1-20
- Orr F. M. J., Jensen C. M., 1984, Interpretation of pressure-composition phase diagrams for CO₂/crude oil systems. SPE, 485-497
- Sebastian H. M., Wenger R. S., Renner T. A., 1985, Correlation of minimum miscibility pressure for impure CO₂ streams. SPE, 2076-2082
- Shokir E. M., 2007, CO₂-minimum miscibility pressure model for impure and pure CO₂ streams. Paper presented at the Offshore Mediterranean Conference and Exhibition, 173-185
- Sebastian H. M., Lawrence D. D., 1992, Nitrogen minimum miscibility pressure. SPE, 299-310
- Zhang H., Hou D., Li K., 2015, An improved CO₂-crude oil minimum miscibility pressure correlation. J. Chem. Article
- Zhang K., Seetahal S., Alexander D., He R., Lv J., Wu K., Hu Y., Chen Z., 2016, Correlation for CO₂ minimum miscibility pressure in tight oil reservoirs. SPE, 1-9
- Valluri M. K., Mishra S., Schuetter J., 2017, An improved correlation to estimate the minimum miscibility pressure of CO₂ in crude oils for carbon capture, utilization, and storage projects. J. Pet. Sci. Eng., 408-415
- Yellig W. F., Metcalfe R. S., 1980, Determination and prediction of CO₂ minimum miscibility pressures. JPT, 160-168
- Yuan H., Johns R. T., Egwuenu A. M., Dindoruk B., 2005, Improved MMP correlations for CO₂ floods using analytical gasflooding theory. SPE, 418-425